

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE ÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS DE
POLIESTIRENO COM PROPRIEDADES
OXI-BIODEGRADÁVEIS**

GERSON AVELINO FERNANDES

**FLORIANÓPOLIS
2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS DE
POLIESTIRENO COM PROPRIEDADES
OXI-BIODEGRADÁVEIS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Marinho B. Quadri

GERSON AVELINO FERNANDES

**FLORIANÓPOLIS
2009**

**OBTENÇÃO DE ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS DE
POLIESTIRENO COM PROPRIEDADES OXI-
BIODEGRADÁVEIS**

por

GERSON AVELINO FERNANDES

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA**, área de concentração **DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOTECNOLÓGICOS**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto.
Coordenador do CPGENQ

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado.

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Prof. Dr. Adriano Cancelier

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco Prof. Dr. Márcio José Rossi

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

*“A razão cardeal de toda superioridade
humana é sem dúvida a vontade.
O poder nasce do querer. Sempre que o
Homem aplicar a veemência e a
perseverante energia de sua alma a um fim,
ele vencerá os obstáculos e, se não atingir o
alvo, pelo menos fará coisas admiráveis.”*

(José de Alencar)

*Aos meus pais pela ajuda e
apoio que propiciaram a
realização de mais uma etapa
em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Ricardo A. F. Machado, pela sua orientação e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Márcio José Rossi, por disponibilizar seu tempo às minhas dúvidas e o laboratório para realização de ensaios, tornando possível a finalização deste trabalho.

À professora Dra. Zenilda e doutorando Éder (LAMAR-BEG-CCB-UFSC) pelo auxílio na preparação das amostras para análise de MEV

Aos colegas José Adriano Kielling e Marcelo Espósito, pelo auxílio na montagem da câmara de envelhecimento acelerado.

Às colegas Cristiane Nunes Lopes e Thais Coan pelas contribuições na realização das reações.

Aos demais colegas de doutorados e integrantes do LCP, pelo auxílio e convivência durante o período de realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização do doutorado.

À Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

A Deus, pela força infinita que me conduziu a subir mais um degrau na escada da vida.

RESUMO

O poliestireno expandido (EPS), devido às suas propriedades aliadas a um baixo custo, é um dos polímeros mais consumidos atualmente. É utilizado principalmente como embalagens e outros produtos descartáveis. No entanto, como consequência de sua dificuldade de degradação uma quantidade crescente de resíduos tem sido produzido, sendo necessário solucionar o problema de sua gestão. Uma alternativa para diminuir o tempo de sua permanência no meio ambiente, estudada neste trabalho, é a incorporação de um aditivo pró-degradante com o objetivo de tornar esse polímero oxi-biodegradável. O aditivo, na forma de *masterbatch*, foi incorporado durante a etapa de polimerização. Ensaio de caracterização indicaram a presença do cobalto como componente ativo, disperso numa matriz de poliestireno. Até a concentração testada, a sua incorporação não alterou a cinética da reação. Porém, ensaios de absorção atômica mostraram que parte do cobalto tende a ser lixiviado para o meio contínuo durante a polimerização por suspensão, alterando as características desejadas do produto final. Foram obtidas amostras de PS com 0,0; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 % de aditivo incorporado. Corpos de prova do EPS foram oxidados por radiação UV e calor em uma câmara de envelhecimento acelerado por 15 dias. O envelhecimento foi caracterizado visualmente pelo “amarelamento” do polímero e quantificado por análise dos pixels de fotografias das amostras. A caracterização química por FTIR mostrou que os produtos formados durante a oxidação são os mesmos tanto para o EPS sem aditivo como para o aditivado. Por espectroscopia de UV-visível também foi possível evidenciar que o aditivo acelerou o processo de oxidação devido ao aumento da concentração de grupamentos cromóforos. A biodegradabilidade foi verificada por meio do teste de biodegradação imediata, utilizando o EPS com 5,0% de aditivo e 15 dias de envelhecimento acelerado. Por meio da produção de CO₂ gerada pelas amostras durante o teste, verificou-se uma menor atividade microbiana, em relação aos tratamentos de controle indicando por um efeito inibitório de algum produto da oxidação. Ensaio de MEV revelaram um número pequeno de colônias de micro-organismos. Apesar de se observar uma superfície bastante erodida pela oxidação o tamanho dos produtos de degradação apresenta dimensões muito superior ao tamanho dos micro-organismos, o que pode estar ainda

indisponível aos micro-organismos, necessitando um maior tempo para a adaptação dos mesmos.

Palavras-chave: poliestireno, EPS, biodegradável, envelhecimento, UV

ABSTRACT

Polystyrene is a widely used polymer due to its properties and low costs. It is used mainly for packaging and other disposable articles. However, as a result to their difficult degradation, a fast growing quantity of waste has been produced and need to be handed. However, as a degradation difficulty result the increasing amounts of waste has been produced, it has been necessary to solve its management problems. An alternative to reduce the length of his stay in the environment, studied in this work is the additive pro-degrading incorporation to produce an oxo-biodegradable polymer. The additive in the shape of a masterbatch is incorporated during the polystyrene polymerization. Characterization tests indicated there is cobalt as the active component into the polystyrene's matrix. Even the concentration tested, the incorporation does not change the kinetics of the reaction. However, atomic absorption tests showed that the cobalt tends to migrate from organic phase to the continuous medium during polymerization, reducing the final product characteristics needed. Polystyrene samples were obtained without additive and with 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0% of additive incorporated. Expanded polymer's body tests were oxidized by ultraviolet radiation and heat in a UV apparatus for 15 days. Aging is characterized by visually polymer "yellowing" and was quantified by photographs samples analysis, taken daily. Chemical characterization by infrared spectroscopy showed that the products formed during oxidation are the same in the absence or presence of the additive. However, the chromophores products formed are accelerating the polystyrene oxidation process. The ultraviolet-visible spectroscopy show too that additive is accelerating the oxidation process due to the chromophores groups concentration increased. The degradation was verified by a test of biodegradation immediate, using EPS with 5.0% additive and 15 days of exposure to accelerated aging. The carbon dioxide produced for the samples was close to the abiotic tests and fewer to inhibition then degradation standard test. MEV tests revealed a small number of colonies of microorganisms. It can be happened to some products formed during EPS oxidation. Although you can see a very eroded surface degradation by the size of the degradation products shows dimensions much greater than the size of microorganisms, it can be still

unavailable to the microorganisms, needing a longer time for your adaptation.

Keywords: polystyrene, EPS, biodegradable, oxo-degradable, ultraviolet

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fluxograma genérico do processo de polimerização do estireno em suspensão em pérola	26
Figura 2	- Esquema representativo da degradação total de um polímero no meio ambiente	46
Figura 3	- Esquema representativo da metodologia utilizada para realização dos ensaios	59
Figura 4	- Reator e a unidade de pentanização utilizados nas reações em suspensão	61
Figura 5	- Ilustração da câmara de envelhecimento	63
Figura 6	- Ilustração do aparato para biodegração imediata	64
Figura 7	- Microscópio eletrônico de varredura.....	72
Figura 8	- Ilustração das pérolas de poliestireno obtidas por polimerização em suspensão com diferentes concentrações de aditivo oxi-biodegradável	73
Figura 9	- Comparação dos dados gravimétricos obtidos na polimerização do PS branco e PS aditivado	74
Figura 10	- Concentração de trióxido de dicobalto experimental e teórico em função da concentração do aditivo adicionado ao poliestireno	77
Figura 11	- Espectros de infravermelho do PS branco e PS50	79
Figura 12	- Espectros de infravermelho do aditivo pró-degradante	80
Figura 13	- Espectros de infravermelho do aditivo pró-degradante, PS branco e PS50	81
Figura 14	- Distribuição de tamanho de partícula das reações de polimerização do PS branco e PS05, PS30 e PS50 de aditivo, determinada por peneiramento	83
Figura 15	- Ilustração dos corpos de prova de poliestireno expandido com diversas concentrações de aditivo oxi-biodegradável ...	85
Figura 16	- Variação de tonalidade na cor do EPS branco e EPS aditivado após o envelhecimento com radiação UV por um período de 0, 3, 6, 9, 12 e 15 dias respectivamente	86
Figura 17	- Valores médios para o índice de amarelamento em função do tempo para o EPS branco (○), EPS05 (□), EPS10 (Δ), EPS30 (+), EPS50 (×)	87
Figura 18	- Espectros de infravermelho mostrando a mudança química durante o envelhecimento do EPS branco	88

Figura 19	- Espectros de infravermelho mostrando a mudança química durante o envelhecimento do EPS50	89
Figura 20	- Espectro de absorção UV-Vis do EPS branco em função do tempo de envelhecimento	91
Figura 21	- Espectro de absorção UV-Vis do EPS50 em função do tempo de envelhecimento	92
Figura 22	- Produção de dióxido de carbono em função do tempo	93
Figura 23	- Micrografia de uma pérola de EPS com 5% de aditivo e 15 dias envelhecimento	94
Figura 24	- Micrografias de: (A) EPS comercial (50x de aumento); (B) EPS50 (300x de aumento); (C) EPS50 (1000x de aumento); micrografia B e C com 15 dias de envelhecimento	95
Figura 25	- Micrografias de: (A) PS50 (120x de aumento); (B) EPS50 (500x de aumento); (C)EPS50 (500x de aumento); amostras com 15 dias de envelhecimento	96
Figura 26	- Micrografias de: (A) EPS50 (220x de aumento); (B) EPS50 (8000x de aumento); (C) EPS50 (9500x de aumento); amostras com 15 dias de envelhecimento e que passaram pelo teste de biodegradação	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quadro comparativo entre o copo descartável de papel (papel <i>Kraft</i> branqueado) e o de EPS quanto aos aspectos ambientais..	32
Tabela 2 - Intensidade de radiação global (incidência vertical)	41
Tabela 3 - Formulação dos experimentos realizados	65
Tabela 4 - Tratamentos utilizados no experimento de biodegração com suas respectivas composições	71
Tabela 5 - Análise química qualitativa por espectrometria de fluorescência,percentagem em relação a massa de amostra	75
Tabela 6 - Quantidade de trióxido de dicobalto encontrado em função da concentração do aditivo adicionado ao PS	76
Tabela 7 - Bandas características do infravermelho, segundo Figura 12	80
Tabela 8 - Bandas características do infravermelho, segundo Figura 16 e Figura 17.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	- Espectroscopia por absorção atômica em chama
ABS	- Acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
BPO	- Peróxido de benzoíla
BS	- <i>British Standards</i>
EPS	- Poliestireno expandido, poliestireno expansível
EPS05	- Poliestireno expandido com 0,5% de aditivo
EPS10	- Poliestireno expandido com 1,0% de aditivo
EPS30	- Poliestireno expandido com 3,0% de aditivo
EPS50	- Poliestireno expandido com 5,0% de aditivo
FRX	- Espectroscopia por fluorescência de raio-X
FTIR	- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Furrier
GPSS	- Poliestireno de propósito geral
HIPS	- Poliestireno de alto impacto
ISO	- <i>International Organization for Standardization</i>
MEV	- Microscopia eletrônica por varredura
PE	- Polietileno
PET	- Poli(tereftalato de etileno)
PO	- Óxido de propeno
PP	- Polipropileno
PS	- Poliestireno
PS05	- Poliestireno com 0,5% de aditivo
PS10	- Poliestireno com 1,0% de aditivo
PS30	- Poliestireno com 3,0% de aditivo
PS50	- Poliestireno com 5,0% de aditivo
PTB	- Peróxido de terc-butila

PVC - Poli(cloreto de vinila)
PVP poli(pirrolidona vinílica)
sPS - Poliestireno sindiotático
STR - Reator de tanque agitado
UV - Radiação ultravioleta ou luz ultravioleta
UVA - Radiação ultravioleta A
UVB - Radiação ultravioleta B
UV-Vis - Radiação ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	ENFOQUE E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	17
1.2	OBJETIVOS.....	20
1.2.1	Objetivo geral	20
1.2.2	Objetivos específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	POLIESTIRENO (PS)	21
2.1.1	Produção do estireno	23
2.1.2	Polimerização do estireno	24
2.1.2.1	Polimerização em suspensão	24
2.1.2.2	Reator de polimerização em suspensão	25
2.1.2.3	O mecanismo cinético de reação do EPS	27
2.1.3	Aspectos ambientais de espumas rígidas de poliestireno.....	31
2.2	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	33
2.2.1	Formas de envelhecimento	34
2.2.2	Mecanismos de degradação	37
2.2.2.1	Degradação oxidativa	37
2.2.2.2	Degradação térmica	40
2.2.2.3	Fotodegradação.....	40
2.2.2.4	Degradação microbiológica	43
2.2.3	Polímeros ambientalmente degradáveis	46
2.2.3.1	Histórico dos produtos ambientalmente degradáveis	48
2.2.3.2	Polímeros oxi-biodegradáveis	49
2.2.3.3	Mecanismos de degradação das poliolefinas	54
2.2.3.4	Mecanismos da oxi-degradação do poliestireno	55
3	MATERIAL E MÉTODOS	59
3.1	MATERIAL E EQUIPAMENTOS	60
3.1.1	Reagentes utilizados	60
3.1.2	Unidade experimental de polimerização em suspensão ...	61
3.1.3	Câmara de envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta	62

3.1.4	Sistema experimental para biodegradação imediata	64
3.2	MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE	65
3.2.1	Obtenção do polímero aditivado	65
3.2.2	Análise granulométrica	66
3.2.3	Espectroscopia por fluorescência de raios-X	66
3.2.4	Espectroscopia por absorção atômica em chama	66
3.2.5	Análise de conversão	67
3.2.6	Preparação dos corpos de prova	67
3.2.7	Envelhecimento e determinação do grau de envelhecimento dos corpos de prova	68
3.2.8	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	69
3.2.9	Biodegradação imediata em meio de cultura líquido pelo método de geração de CO ₂	69
3.2.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	71
3.2.11	Espectroscopia de UV-visível (UV-vis)	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	OBTENÇÃO DO POLIESTIRENO ADITIVADO	73
4.2	INFLUÊNCIA DO ADITIVO OXI-BIODEGRADÁVEL NA CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	73
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO “MASTERBACH” E DO EPS ADITIVADO.....	74
4.3.1	Espectroscopia de fluorescência de raios-X	74
4.3.2	Espectroscopia de absorção atômica em chama	75
4.3.3	Espectroscopia de infravermelho	78
4.3.4	Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-Vis)	81
4.4	INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE ADITIVO NA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)	82
4.5	OBTENÇÃO DO POLIESTIRENO ADITIVADO EXPANDIDO	84
4.6	CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO	85
4.6.1	Avaliação colorimétrica	85
4.6.2	Caracterização por espectroscopia de infravermelho ..	88
4.6.3	Caracterização por espectroscopia de UV-Vis	91

4.7	BIODEGRADAÇÃO IMEDIATA	92
4.8	RESULTADOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	94
5	CONCLUSÕES	99
	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 ENFOQUE E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Os polímeros tornaram-se disponíveis para o consumo nos anos 50 do século passado, e mudaram a forma como vivemos, em geral para melhor. Os mais utilizados têm sido polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinila) (PVC) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Esses polímeros são considerados inertes ao ataque imediato de micro-organismos e, conseqüentemente, apresentam um tempo longo de vida útil. Entretanto, suas excelentes propriedades também provocam sérios problemas ambientais. Após o seu descarte, demoram em média 100 anos para se decompor totalmente, aumentando assim, a cada dia, a quantidade de lixo plástico descartado no meio ambiente (CHIELLINI; SOLARO, 1998).

Os problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelo lixo plástico têm levado a sociedade a refletir sobre possíveis soluções para o problema. Para o gerenciamento do lixo plástico produzido, várias alternativas vêm sendo propostas, contra a prática comum de incinerar.

Alguns polímeros, quando incinerados, podem produzir substâncias tóxicas, como é o caso do PVC, que em determinadas condições, emite várias substâncias que podem ter efeito carcinogênico, como as dioxinas (ROCHA, 2000).

Outra proposta para diminuição deste tipo de lixo são os polímeros biodegradáveis que quando entram em contato com diversos tipos de micro-organismos se degradam rapidamente. No entanto, esses polímeros são bem mais caros, geralmente o preço fica em torno de 3 a 8 vezes superior aos polímeros convencionais. Esse preço depende de vários fatores, como, por exemplo, do processamento utilizado e da eficiência da fermentação. Além disso, na maioria das vezes, as aplicações dos polímeros biodegradáveis são limitadas por não apresentarem a mesma durabilidade com relação às suas propriedades mecânicas e químicas.

A reciclagem tem sido uma das melhores saídas para resolver, ao menos parcialmente, o problema do gerenciamento do lixo urbano. Entretanto, apesar de atrativa, o custo da reciclagem pode ser muito alto para a maioria dos países, por isso muitos deles não reciclam os seus polímeros.

De acordo com ROCHA (2000), a reciclagem de plásticos em grande escala apresenta alguns obstáculos, tais como: a dificuldade na separação devido à grande diversidade de polímeros em alguns objetos e a queda de suas propriedades (principalmente as mecânicas, devido à diminuição do tamanho da cadeia polimérica), impossibilitando o seu uso original.

O poliestireno está entre os plásticos mais utilizados. No entanto, tem-se encontrado dificuldades para aplicação comercial do seu processo de reciclagem, devido à alta viscosidade e às baixas taxas de transferência de calor do polímero fundido (WOO; AYALA; BROADBELT, 2000).

A ausência de polímeros biodegradáveis que possam substituir o poliestireno em termos de propriedades físicas e custos faz com que se procurem formas de ajudar o gerenciamento de seus resíduos após o descarte. Neste contexto o presente trabalho traz o estudo de uma alternativa para a diminuição do impacto ambiental originado pelo poliestireno que não é reciclado e ganha o destino dos lixões ou do meio ambiente: o emprego de aditivos pró-degradantes.

Apesar do poliestireno não apresentar nenhuma evidência de biodegradação, mesmo quando em contato com o solo por um período longo de tempo (32 anos) (OTAKE, et al., 1995) o emprego de aditivos pró-degradantes poderá fazer que o mesmo oxide e biodegrade a uma taxa suficientemente rápida quando submetido às intempéries ambientais.

O processo de degradação por um aditivo pró-degradante ocorre em três estágios: primeiramente, o polímero tem suas cadeias quebradas pela ação de luz solar, pelo calor ou esforço mecânico; em seguida esses fragmentos reagem com o oxigênio tornando-se passíveis de serem umedecidos por água. Essas moléculas oxidadas podem, então, serem biodegradadas (convertidas em dióxido de carbono, água e biomassa microbiana). Este processo é conhecido como oxi-biodegradação.

Os estudos dos aditivos pró-degradantes ganharam um grande impulso na década passada com o início da consciência ecológica e advento dos produtos ambientalmente corretos. Os efeitos do aditivo foram muito estudados para o polietileno. Porém, poucos estudos envolveram o poliestireno. E quando se procuram trabalhos a respeito do poliestireno expandido (EPS), um dos principais tipos do poliestireno amplamente utilizado principalmente como embalagens descartáveis, não é encontrado nenhum estudo a respeito. Um dos motivos para isso ocorrer é devido ao método de incorporação do aditivo ser mais

complexo no poliestireno expandido do que nos polímeros que vem sendo estudados. Enquanto que a incorporação de aditivos na maioria dos polímeros envolve apenas misturas físicas; como por exemplo, na extrusão. Na fabricação do EPS a aditivação só pode ocorrer durante a etapa de sua síntese.

A presença de substâncias estranhas, como o aditivo pró-degradante, durante a reação de polimerização pode alterar o meio reacional, mudando a cinética ou até mesmo inibindo a reação. Ainda, aditivos que não são compatíveis com o polímero podem migrar para fora da matriz polimérica durante a reação de polimerização, não conferindo a propriedade desejada. Por isso, a aditivação do poliestireno expandido se torna um procedimento mais complexo do que a aditivação dos demais polímeros.

Os fatos comentados acima mostram a importância da realização desse estudo, sendo relevante tanto em termos ambientais como científicos. Também há o destaque do tema ser inédito porque ainda não foram estudados os efeitos da incorporação dos aditivos pró-degradantes ao poliestireno expandido.

O presente trabalho apresenta-se dividido em capítulos, que indicam os diferentes passos que se fizeram necessários para a elaboração do estudo. Neste capítulo foi feita uma introdução do trabalho, justificando o presente estudo. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica, que inclui informações sobre: poliestireno; processos de obtenção do poliestireno expandido; principais formas de degradação dos polímeros e sobre os polímeros ambientalmente degradáveis. Esse último item também inclui uma revisão sobre oxidação das poliolefinas e fotodegradação e oxidação do poliestireno.

O terceiro capítulo está estruturado com uma descrição sobre os materiais e métodos utilizados para a realização dos experimentos. O capítulo também descreve em detalhes a metodologia de análise utilizada no estudo para avaliação da eficácia do método proposto. O quarto capítulo apresenta as análises dos resultados obtidos na caracterização do polímero, de seu envelhecimento acelerado e de sua possível biodegradabilidade. O capítulo seguinte apresenta a conclusão do estudo, levando em consideração os resultados obtidos sugerindo possíveis melhorias e outros testes que também podem validar o modelo proposto, enquanto que no sexto capítulo são apresentadas as referências bibliográficas citadas neste trabalho.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Obter uma espuma rígida de poliestireno que biodegrade quando exposto ao meio ambiente.

1.2.2 Objetivos específicos

Devido ao poliestireno expandido não ser produzido por processos de extrusão ou injeção, torna-se necessário incorporar os aditivos na fase de reação. Como objetivos mais específicos tem-se:

- Determinar o agente pró-degradante presente no aditivo comercial;
- Conduzir reações de polimerização do EPS com o aditivo e avaliar as propriedades do material obtido, quanto à morfologia das partículas e à cinética da reação;
- Estudar a influência do aditivo pró-degradante na oxibiodegradação dos EPS;
- Avaliar a resistência do produto acabado frente às intempéries ambientais simuladas.
- Avaliar a cinética inicial de oxidação do EPS;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIESTIRENO (PS)

O poliestireno (PS) pertence ao grupo dos polímeros termoplásticos, que inclui, entre outros, os polietilenos (de alta densidade; baixa densidade; e baixa densidade linear), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(etileno tereftalato) (PET).

A descoberta desse polímero aconteceu acidentalmente na década de 30 do século XIX por Eduard Simon, um apotecário de Berlim, a partir da destilação de uma resina âmbar extraída de uma árvore (*Liquidamber orientalis*). Em seus estudos, sobre a polimerização do monômero de estireno, relatou a obtenção de um material que apresentava maior ordenamento. Este material obtido foi interpretado por ele como sendo um óxido de estírol (*styrol oxide*). As reações eram conduzidas por meio de aquecimento em contato com o ar (BISHOP, 1971).

Em 1845, Hoffman e Blyth, dois químicos ingleses, aqueceram estireno em tubos selados de vidro até 200°C e obtiveram um material sólido, o qual chamaram de metaestireno.

Por volta de 1902, o alemão Kronstein começou a desenvolver e produzir artefatos poliméricos a partir do estireno. Um método similar de polimerização foi patenteado pelo químico inglês Matthews, em 1911. Neste processo, o monômero de estireno era polimerizado por processos térmicos e catalíticos. A substância gerada era utilizada na produção de objetos anteriormente feitos em madeira, borracha ou vidro. (BISHOP, 1971)

Entretanto, nessa época as operações de estocagem, refino e purificação do estireno eram muito difíceis devido a sua alta reatividade. O aumento da quantidade de estireno disponível no mercado só foi possível em 1922, quando Moureau e Dufraisse descobriram que aminas aromáticas e fenóis retardavam a sua polimerização. (BISHOP, 1971)

A reação do estireno foi estudada em diferentes condições por Ostromislensky, entre os anos de 1922 e 1925. Paralelamente a essas pesquisas, Staudinger conduziu estudos que também contribuíram significativamente no desenvolvimento da polimerização do estireno e dos grupos vinílicos. (BISHOP, 1971)

O poliestireno foi o pioneiro entre os termoplásticos. A primeira planta industrial a operar comercialmente com sucesso foi a IG Farben

Industrie, na Alemanha, em 1930. Até meados da década de 30, ainda não se conseguia produzir poliestireno com a resistência mecânica desejada: após uma semana ou duas de uso as peças apresentavam pequenas rachaduras e podiam ser quebradas sob pouca pressão. Devido às inovações nos processos de destilação e à possibilidade de uso de inibidores, surgiram os primeiros produtos passíveis de ser comercializados. Empregando o mesmo processo de pirólise catalítica, em 1937 a Dow Chemicals Company produziu um poliestireno de uso doméstico chamado *Styron*.

Esse polímero somente adquiriu grande importância industrial no início da segunda guerra mundial, quando foi utilizado na fabricação de borracha sintética a base de estireno e butadieno. Atualmente, o poliestireno é um dos termoplásticos mais consumidos. É utilizado em processos de moldagem por injeção, sopro, termoformação e ainda pode ser laminado ou expandido. Quando modificado com cargas minerais e fibras de vidro adquire características de plásticos de engenharia.

Por causa de suas propriedades especiais, o PS pode ser utilizado numa vasta gama de aplicações, e comercialmente apresenta-se sob várias formas, a saber:

- **poliestireno cristal ou *standard*:** homopolímero amorfo, duro, com brilho e elevado índice de refração. É de uso geral, cujas características principais são a transparência e a fácil coloração. Os maiores usos são para embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia), copos descartáveis e caixas de CD's e/ou fitas cassetes;
- **poliestireno de alto impacto (HIPS):** é um PS modificado com elastômeros de polibutadieno. Esta resina é obtida pela polimerização de uma solução de estireno-butadieno. Alguns tipos desta resina podem competir com alguns plásticos de engenharia, como o ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), por exemplo, no segmento de componentes de refrigeradores e televisores;
- **poliestireno expandido (EPS):** é uma espuma semi-rígida obtida através da expansão do PS por meio de um agente químico. É utilizado, basicamente, como embalagem protetora e isolante térmico.

Há também o poliestireno sindiotático (sPS), oriundo de catalisadores de metalocenos. Atualmente, uma planta piloto no Japão, fruto de uma “*joint-venture*” entre a Idemitsu e a Dow produz o sPS, onde alguns tipos desta resina apresentam propriedades bastante vantajosas para a indústria eletroeletrônica. (MONTENEGRO; SERFATI, 2007)

2.1.1 Produção do estireno

O estireno, matéria prima do poliestireno, é um hidrocarboneto aromático insaturado de fórmula $C_6H_5C_2H_3$, também é chamado de feniletileno, vinil-benzeno, etinil-benzeno ou estírol. O estireno apresenta-se na forma líquida, com ponto de ebulição 146 °C e ponto de fusão -30,6 °C. Geralmente é incolor e apresenta um odor forte, adocicado e penetrante (INNOVA, 2007).

O estireno pode ser obtido industrialmente a partir de vários processos, entretanto o mais utilizado consiste na desidrogenação do **etil-benzeno**. O etil-benzeno é obtido a partir do etileno e do benzeno, na presença de um catalizador, como por exemplo: cloreto de alumínio ($AlCl_3$). A desidrogenação do etil benzeno é provocada pela ação do calor e na presença de óxidos metálicos, tais como o óxido de zinco, cálcio, magnésio, ferro ou cobre. A temperatura do sistema deve ficar entre 600°C e 800°C. A reação é endotérmica e a pressão é reduzida, pois ela se dá com aumento de volume. (MONTENEGRO; SERFATI, 2007)

Para a obtenção de estireno também há uma outra rota que está começando a ficar em evidência: é o processo PO/SM para a produção do óxido de propeno (PO), do qual o estireno é subproduto, resultando em menor custo em relação ao processo anterior. Nessa rota, já em utilização pela Arco, Shell e Repsol, obtêm-se 2,5 t de estireno para cada 1 t de óxido de propeno. Menos de 10% da oferta mundial de estireno é oriunda desse processo, que depende essencialmente da conjuntura de mercado do óxido de propeno. (MONTENEGRO; SERFATI, 2007)

O estireno utilizado para a polimerização deve ter um grau de pureza maior que 99,6%, porque os contaminantes oriundos do seu processo de produção (sendo os principais: etilbenzeno, cumeno e xilenos) afetam a massa molar do poliestireno. (INNOVA, 2007)

2.1.2 Polimerização do estireno

O poliestireno pode ser produzido através de reações de polimerização contínua em massa, solução, emulsão ou suspensão. O processo de polimerização contínua em massa é o mais utilizado pelos grandes fabricantes de PS, fornecendo altas vazões, produto com alto grau de pureza e baixa carga de efluentes. A técnica de polimerização em suspensão para obtenção do poliestireno é aplicada basicamente com duas finalidades: a formação do poliestireno expansível (EPS) e do poliestireno de propósito geral (GPPS) (NEVES, 2002).

O poliestireno expandido (EPS) foi descoberto em 1949 pelos químicos Fritz Stastny e Karl Buchholz, quando trabalhavam nos laboratórios da BASF, na Alemanha. No Brasil o poliestireno expandido (EPS) é conhecido pelo termo Isopor[®] que é uma marca registrada, que pertencia a BASF, e atualmente é propriedade da empresa KNAUF Isopor Ltda.

O EPS é utilizado na produção de embalagens de materiais e equipamentos sensíveis (televisores, microcomputadores etc.), isolamento térmico, na construção civil etc. O GPPS encontra suas principais aplicações em embalagens e utensílios domésticos (copos e pratos descartáveis), peças e acessórios de automóveis e na indústria eletro-eletrônica. (NEVES, 2002).

A seguir serão apresentados mais detalhes sobre os tipos de polimerização em suspensão e a polimerização em pérola, empregados no desenvolvimento deste trabalho.

2.1.2.1 Polimerização em suspensão

A polimerização em suspensão consiste, basicamente, na formação de um sistema heterogêneo onde um monômero está disperso em um meio contínuo, geralmente a água (MANO, 1985). A polimerização é iniciada com a adição de um iniciador que é solúvel na fase orgânica (monômero) (BISHOP, 1971). O monômero ou mistura de monômeros são dispersos, por meio de agitação, na forma de gotas líquidas que são lentamente convertidas em partículas sólidas de polímero (VILLALOBOS, 1989; VIVALDO-LIMA, 1997). Para a manutenção da suspensão, além de vigorosa agitação são adicionadas

pequenas quantidades de agente de suspensão (estabilizantes) (MIKOS et al., 1986).

Segundo Yuan et al. (1991), as reações de polimerização em suspensão podem ser classificadas em três diferentes processos:

– **polimerização em pérolas:** o monômero é solvente do seu polímero. As gotas de monômero passam de um estado viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas de polímero. Este ponto é conhecido como ponto de identificação da partícula (PIP), onde não ocorre mais quebramento nem coalescência das partículas poliméricas, (YUAN et al., 1991; BISHOP, 1971; MIKOS et al., 1986; ODIAN, 1991; VIVALDO-LIMA et al., 1997). Alguns exemplos desse processo são: poli(metacrilato de metila), poliestireno expansível, e resinas de troca iônica baseadas no copolímero de estireno-divinilbenzeno;

- **polimerização em meio precipitante ou em leite de lama:** o monômero não é solvente do seu polímero. Uma polimerização por precipitação em massa ocorre em cada gota, e grãos opacos e irregulares ou em pó são formados no final. Um exemplo deste tipo de polimerização é a de formação do poli(cloreto de vinila).

– **suspensão em massa:** também chamada de semi-suspensão, é um processo que ocorre em dois estágios. A mistura é polimerizada inicialmente em um processo em massa. Quando a conversão atinge 25-30 %, a massa reacional altamente viscosa é transferida para um reator contendo água e agentes estabilizantes. A reação prossegue até que a conversão desejada seja atingida. Um exemplo deste processo é a produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e polímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

2.1.2.2 Reator de polimerização em suspensão

O reator normalmente utilizado em reações de polimerização em suspensão é o tipo tanque agitado (STR), operando em regime de batelada. A fase monomérica é submetida a flutuações turbulentas de pressão e às forças viscosas, as quais a quebram em pequenas gotas que assumem a forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas sofrem constantes colisões, sendo que algumas resultam em coalescência. Gotas individuais não adquirem uma única identidade,

sofrendo contínuo processo de quebraimento e coalescência. Em alguns casos, um dispersante apropriado pode ser utilizado induzindo a formação de um filme sobre a superfície da gota. Como resultado, pares de grupos de aglomerados que tendem a coalescer são quebrados pela ação da agitação antes de iniciar o período crítico de coalescência. Um estado estável é alcançado quando as gotas individuais mantêm suas identidades por prolongados períodos de tempo, (HAMIELEC; TOTIBA, 1992).

O fluxograma básico do processo industrial de fabricação do poliestireno por reações de polimerização em suspensão é mostrado na Figura 1.

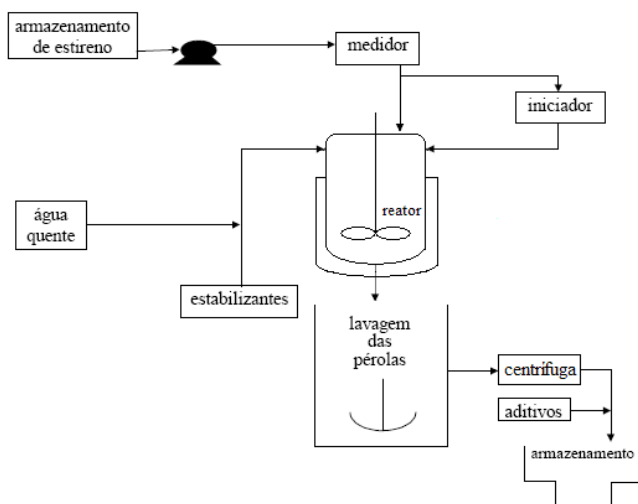


Figura 1 - Fluxograma genérico do processo de polimerização do estireno em suspensão em pérola

O reator geralmente possui uma camisa para resfriamento da massa reacional e controle da temperatura de polimerização durante o curso da reação, pois esta apresenta alta exotermicidade, o que é uma característica da grande maioria das reações de polimerização.

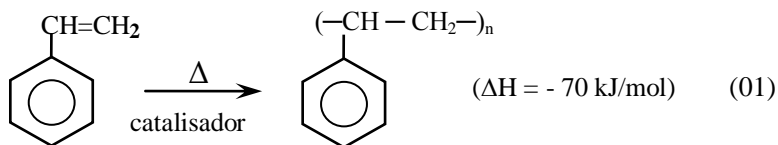
Inicialmente adiciona-se água ao reator que constituirá o meio contínuo, juntamente com uma concentração de estabilizante correspondente. O estireno é carregado no reator através de seu bombeamento a partir do tanque de armazenamento, passando por um medidor volumétrico ou mássico. De acordo com as propriedades poliméricas finais desejadas, o iniciador (solúvel na fase orgânica) é

carregado juntamente com os aditivos, quando estes forem necessários. A reação é conduzida de acordo com as condições estabelecidas e quando a conversão requerida é atingida, o reator é resfriado a uma temperatura segura para descarga. A carga final segue para um tanque de lavagem e em seguida para uma centrífuga, onde ocorre a separação da água das partículas poliméricas. Na próxima etapa, as pérolas recebem uma aditivação superficial de acordo com a aplicação a que se destina. Em seguida, as pérolas são armazenadas para posterior processamento. (MACHADO, 2000)

Na produção de poliestireno expansível a reação é dividida em duas etapas. Na primeira etapa a polimerização ocorre à pressão atmosférica e a baixa temperatura (entre 85 e 95 °C). Na segunda etapa, o reator é pressurizado com o agente de expansão entre 6 e 10 bar, geralmente pentano ou butano, e aquecido entre 120 e 150 °C, permanecendo nesta temperatura até que a reação se complete e ocorra a impregnação das pérolas pelo agente expensor. As etapas posteriores seguem o fluxograma descrito anteriormente e mostrado na Figura 1. (MACHADO, 2000)

2.1.2.3 O mecanismo cinético de reação do EPS

A polimerização do estireno é uma reação de poliadição com crescimento em cadeia. A taxa desta reação é muito rápida, se comparada à taxa de iniciação, e leva à formação de cadeias com elevadas massas molares logo nos primeiros instantes da reação. As energias requeridas para o crescimento destas cadeias são comparavelmente pequenas, e são supridas pela exotermicidade da reação. A reação de polimerização do estireno através do mecanismo via radicais livres ocorre conforme o esquema representativo da Equação 01:



O mecanismo cinético da reação de polimerização do estireno em

suspensão compreende as etapas de **iniciação química, propagação, terminação** por combinação e transferência de cadeia para o monômero. Quando a temperatura de polimerização utilizada é inferiores a 100°C, a iniciação térmica pode ser desprezada do mecanismo cinético. As etapas de polimerização do estireno estão descritas abaixo:

• Iniciação química

A etapa da iniciação química consiste em duas reações, onde a primeira é a dissociação homolítica de uma molécula de iniciador em um par de radicais livres (Equação 02):



A segunda etapa da iniciação envolve a adição de um destes radicais produzidos a uma molécula de monômero, produzindo uma espécie iniciadora de cadeia (radical primário):



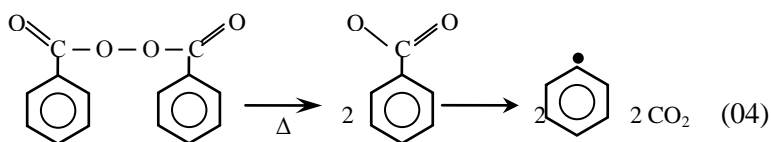
Onde:

- k_d : constante da taxa de dissociação;
- k_{iq} : constante da taxa de iniciação química;
- I : molécula de iniciador ou catalisador;
- M : molécula de monômero do estireno;
- R^\bullet : radical livre;
- P_1^\bullet : espécie iniciadora de cadeia (radical primário).

As reações de polimerização do estireno via radicais livres, iniciadas quimicamente, normalmente utilizam compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos ou azo-compostos que, sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos. O uso de iniciadores químicos para a polimerização via radicais livres tem sido extensivamente documentado, onde se destacam os trabalhos de Prisyazhnyuk e Ivanchev (1970); O'Driscoll e Bevington (1985); Villalobos et al (1991), Arioli (2004), dentre outros.

O peróxido de benzofila é um dos peróxidos mais utilizados nas reações de polimerização do estireno. A Equação 04 mostra a reação de

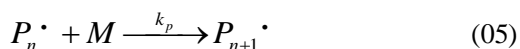
decomposição do peróxido de benzoíla em radicais livres, que irão iniciar as cadeias poliméricas.



Iniciadores comuns relatados para produção de poliestireno são: o peróxido de benzoíla, BPO; o peróxido de terc-butila, PTB; o 2-2'-azobisisobutironitrila, AIBN; o azobismetilisobutirato, AIBME; o 2,2',4,4'-tetrametil-2,2'-azovaleronitrila, AVN e o peróxido de dilauroíla, LPO.

• Propagação

Após a etapa da iniciação ocorre a etapa da propagação, que consiste no crescimento da espécie iniciadora de cadeia (P_1^\bullet) através de adições sucessivas de um grande número de moléculas de monômero. Cada uma destas adições cria um novo radical com as mesmas características do anterior, ou seja, mesma reatividade independente do tamanho da cadeia (FLORY, 1953). Genericamente, esta etapa está representada da Equação 05:



onde:

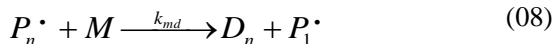
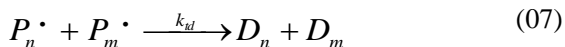
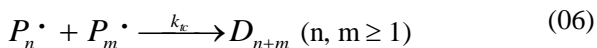
- k_p : constante da taxa de propagação;

- P_n^\bullet e P_{n+1}^\bullet : polímero vivo com respectivamente “n” ou “n+1” unidades repetitivas em sua cadeia.

Esta etapa caracteriza a rápida formação de cadeias com alto peso molecular logo nos primeiros instantes da reação de polimerização, uma vez que ' k_p ' é muito maior que as constantes das taxas encontradas para a maioria das reações químicas das demais etapas.

• Terminação

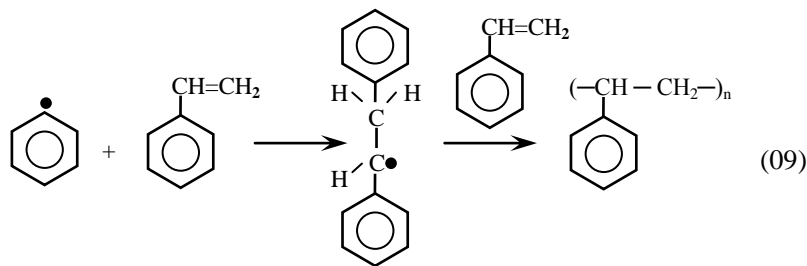
Em determinado momento, o crescimento da cadeia polimérica é interrompido (terminação), pois ocorre a eliminação do centro ativo (radical) pela reação bimolecular entre radicais. Isso pode ocorrer por combinação, formando uma molécula de polímero morto (Equação 06); por desproporcionamento, formando duas moléculas de polímero morto (Equação 07); ou por transferência de cadeia ao monômero, Equação 08.



onde:

- P_n : cadeia polimérica ativa com n unidades de repetição;
- D_n , D_m e D_{n+m} : molécula de polímero morto com respectivamente “ n ”, “ m ” ou “ $n+m$ ” unidades repetitivas em sua cadeia;
- k_g , k_{td} , k_{md} : constantes cinéticas das reações, relacionadas à terminação por combinação, por desproporcionamento e por transferência de cadeia ao monômero, respectivamente.

A reação de polimerização do estireno via radicais livres com suas três etapas básicas (iniciação, propagação e terminação), pode ser representada simplificada na Equação 09:



2.1.3 Aspectos ambientais de espumas rígidas de poliestireno

O poliestireno expandido, quando descartado na natureza, não contamina o solo, a água e nem o ar. Porém, ocupa um volume muito grande nos lixões e por ser estável não entra de imediato no ciclo de degradação da biosfera, permanecendo intacto por longo tempo.

Os polímeros ocupam até 20% do volume dos rejeitos municipais, tornando necessária a aquisição cada vez maior de áreas para disposição final. Isso contribui com a poluição visual e o aumento dos custos, tanto na disposição final quanto para o transporte e armazenamento (SCHLISCHTING, 2003).

Os rejeitos poliméricos também dificultam a compactação do aterro e prejudicam a degradação dos materiais orgânicos presentes, através da formação de camadas impermeáveis.

O EPS apresenta algumas vantagens ambientais: o processo de transformação consome pouca energia e não gera detritos; o uso de EPS para isolamento térmico na indústria da construção civil representa economia significativa de energia na refrigeração e aquecimento de prédios e uma redução na emissão de gases poluentes (CO_2 e SO_2) e embalagens de EPS, dadas suas características, não apenas oferece proteção completa aos produtos embalados, como também economizam combustível no transporte. (ABRAPEX, 2008).

Os detritos em seu processo de fabricação são o próprio EPS em transformação e este pode ser reintroduzido no processo. Pode haver uma realimentação constante, que possibilita a otimização de custo sem desperdício de material e sem qualquer efeito sobre o meio ambiente.

As emissões na atmosfera são muito baixas, o pentano (gás utilizado como agente expensor) é um hidrocarboneto que se deteriora rapidamente pela reação fotoquímica gerada pelos raios solares, sem comprometer o meio ambiente. Também não há emissões líquidas, que possam se precipitar, portanto não há poluição na superfície nem no lençol freático (ABRAPEX, 2008).

Em termos ambientais o EPS também apresenta diversos itens positivos, quando comparado com o seu maior concorrente em descartáveis: o papel.

Algumas dessas vantagens são mostradas na Tabela 1:

Tabela 1 - Quadro comparativo entre o copo descartável de papel (papel *Kraft* branqueado) e de espumas rígidas de poliestireno

	ITEM	COPO DE PAPEL (por tonelada)	COPO DE EPS (por tonelada)
Utilidades	Vapor (kg)	9.000-12.000	5.500-7.000
	Energia elétrica (kWh)	960 -1000	260-300
	Água de refrigeração (m ³)	50	130-140
Efluentes líquidos	Volume (m ³)	50-190	1-4
	Sólidos em suspensão(kg)	4-16	0,4-0,6
	DBO (kg)	2-20	0,2
	Organoclorados (kg)	2-4	-
	Sais minerais (kg)	40-80	10-20
	Cloro (kg)	0,2	-
Emissões atmosféricas	Dióxido de cloro (kg)	0,2	-
	Sulfitos (kg)	1-2	-
	Particulados (kg)	2-15	0,3-0,5
	Pentano (kg)	-	30-50
	Monóxido de carbono(kg)	3,6	0,08
	Estireno (kg)	-	0,3-5,0
	Óxidos de nitrogênio (kg)	6,0	0,4
	Clorofluorcarbonos (kg)	-	-
	Dióxido de enxofre (kg)	10-16	3-4

Fonte: HOCKING, 1991.

Assim, neste trabalho não é considerado que o EPS seja um agente agressor ao meio ambiente. O desenvolvimento de sua variante, que apresenta degradação não possui como objetivo substituir o EPS convencional (que é 100% reciclável). Mas, estudar o uso de aditivo pró-degradante na fabricação de EPS, diminuindo o volume do EPS que toma o caminho de lixões, em função de uma logística de reciclagem complicada.

2.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de um polímero é um processo ocasionado por vários fatores, responsáveis pela perda de algumas de suas propriedades físicas e/ou pela sua fragmentação. Nesse processo, em geral, ocorre cisão da cadeia polimérica e também quebra da estrutura no retículo cristalino (ROSA; FILHO, 2003).

Estas reações de cisão de cadeia são as responsáveis pela perda de propriedades mecânicas, uma vez que estas são diretamente proporcionais à massa molar média (AGOPYAN; FIGUEIREDO, 2002).

Além da perda de propriedades mecânicas, o processo degradativo também provoca mudanças nas propriedades reológicas dos polímeros (diminuição da viscosidade); desenvolvimento de odores e alterações nos aspectos superficiais (como por exemplo: amarelamento, fissuramento, rachaduras, perda de brilho e transparência) (AGOPYAN; FIGUEIREDO, 2002).

As alterações nos aspectos superficiais podem ocorrer antes que as propriedades elétricas e mecânicas (como elongação e resistência à tração) sejam alteradas significativamente. Porém, algumas propriedades são dependentes do estado da superfície, como resistência ao impacto, que é seriamente afetada por rachaduras na superfície (SEARLE, 1989).

Os fatores que provocam a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos. Certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Além da estrutura química dos polímeros, o empacotamento das cadeias também afeta a velocidade da degradação (ROSA; FILHO, 2003). Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente, por terem as cadeias mais afastadas umas das outras, permitindo assim uma melhor difusão do oxigênio.

A maioria dos materiais poliméricos é sensível ao intemperismo, processo no qual interagem a incidência de radiação ultravioleta e o oxigênio atmosférico. As reações químicas envolvidas neste processo podem ser aceleradas pelo efeito da temperatura causada pelo aquecimento solar do componente ou pela presença de tensões (aplicadas externamente ou residuais do processamento) (WHITE; TURNBULL, 1994).

Impurezas, resíduos de reagentes ou mesmo aditivos incorporados ao polímero durante a sua fabricação também podem dar início ao processo degradativo.

A ação de micro-organismos sobre os polímeros é outro fator que pode determinar sua degradação. Como há maiores dificuldades para a ação dos micro-organismos sobre os polímeros sintéticos, o uso de misturas de polímero naturais com polímeros sintéticos vem crescendo, uma vez que a ação dos micro-organismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz. (ROSA; FILHO, 2003)

Conforme Rabello (2000), a degradação só é desejada em processo de reciclagem, em materiais biodegradáveis, e durante a “mastigação” da borracha para a incorporação de aditivos com uma viscosidade menor.

Um objeto fabricado com material polimérico é considerado degradável, pela norma ASTM 6400 (2004), quando:

... é projetado para experimentar uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando em perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos de teste padrão, apropriados ao plástico e sua aplicação em período de tempo que determina a sua classificação.

2.2.1 Envelhecimento

Segundo Berna (1991), o envelhecimento se refere a qualquer processo degradativo produzido pela interação entre um material e um ambiente, alterando a estrutura do material e de suas propriedades dimensionais, mecânicas, elétricas, químicas e/ou térmicas.

A avaliação do envelhecimento pode ser realizada de acordo com uma série de técnicas, dentre as quais podem ser destacados os ensaios de exposição natural e acelerada (BORRELLY, 2002; AGOPYAN; FIGUEIREDO, 2002):

- **Envelhecimento natural**

É o processo de envelhecimento que ocorre quando um material é submetido à influência dos elementos naturais, intempéries etc. Pode ser considerada a que mais se aproxima das condições reais de uso do componente, porém tem a desvantagem de que o período de exposição deve ser igual ou maior que a vida útil requerida, de modo que os

resultados possam ser utilizados com confiança. Isto se torna impraticável no caso de produtos cuja vida útil seja longa, como por exemplo, 50 anos. Uma possibilidade seria expor o material a condições climáticas mais severas do que as condições presentes no ambiente de sua utilização, correlacionando assim, a dose de irradiação entre os dois locais (ANDRADY et al., 1998).

Os principais fatores que influenciam no envelhecimento natural, comentados por Pfeifer (1980), são: a **radiação** (comprimento de onda na região do ultravioleta, irradiação espectral total e período de iluminação); a **temperatura** (do ar, da superfície e do interior do corpo de prova, bem como o gradiente de temperatura ao longo do mesmo); a **umidade** (duração e quantidade de precipitação, natureza, pH e presença de poluentes); o **ar** (umidade relativa, porcentagem de poeira e concentração de substâncias agressivas como dióxido de enxofre, cloretos, nitretos e ozônio) e **parasitas biológicos**.

Este tipo de ensaio segue normas reconhecidas internacionalmente, dentre as quais podem ser destacadas a BS 2782 parte 5 método 550A, ISO 4607 e ASTM D1435.

- **Envelhecimento acelerado**

O objetivo principal da utilização de métodos de envelhecimento acelerado é permitir a previsão do comportamento dos materiais e sua vida útil, em curtos períodos de exposição.

A exposição acelerada geralmente é realizada em câmaras de envelhecimento que simulam um clima controlado e reprodutível. Outra vantagem deste método é a possibilidade de introduzir diversos agentes sobre o material durante o processo de envelhecimento, tais como: temperatura, radiação ultravioleta, umidade, aspersão de água, poluentes, oxigênio, tensões, dentre outros.

Na avaliação do envelhecimento acelerado dos materiais poliméricos, varia-se principalmente a fonte de radiação ultravioleta (AGOPYAN; FIGUEIREDO, 2002). As lâmpadas de arco de xenônio com filtro de vidro de borossilicato são as mais indicadas, pois o espectro é o que mais se assemelha com o espectro solar. Entretanto, as lâmpadas fluorescentes (UVA e UVB) também possuem espectros bastante agressivos (grandes taxas de aceleração) e são de relativo baixo custo se comparadas com as de arco de xenônio. A construção da câmara de envelhecimento e os procedimentos de ensaios são descritos pelas normas ASTM G26 e ASTM G53.

- **Correlação entre exposição natural e exposição acelerada**

Gardette et al. (1995), evidenciaram que o envelhecimento acelerado sob condições controladas pode prever a duração (vida útil) de materiais poliméricos por extrapolação. Fatores a serem levados em conta são: difusão, permeabilidade, pressão de oxigênio e taxa de consumo de oxigênio; geometria do material (principalmente espessura); presença de aditivos e condições do envelhecimento acelerado.

Gijsman (1993), utilizando medidas das demandas de oxigênio contra resultados de degradação e elongação, demonstrou que os mecanismos de degradação nos envelhecimentos acelerado e natural são diferentes, apesar de muitas condições de ensaio já terem sido levadas em conta, com espectros de radiação e filtros.

A aceleração da degradação, tanto por fótons de mais alta energia, quanto por níveis excessivos de irradiação, podem alterar os mecanismos de degradação e levar a previsões de vida útil erradas (SEARLE; 1989).

White e Turnbull (1994) demonstraram que uma característica química, como o índice de carbonila, correlaciona razoavelmente bem com a deterioração das propriedades de engenharia, como a elongação na ruptura de um teste de tração. Porém, destacam que na realidade não existe uma correlação entre resultados de exposição ao intemperismo natural e acelerado na forma de relação quantitativa, mas sim observação de tendências semelhantes. É evidente que uma série de mecanismos que ocorrem no processo de envelhecimento natural dos materiais não são reproduzidos nas condições aceleradas. Deste modo, ensaios de exposição ao envelhecimento acelerado devem somente ser considerados como indicativo grosseiro do comportamento do material em condições de uso naturais, permitindo a seleção de formulações mais adequadas, porém impossibilitando a previsão da vida útil do mesmo.

Os processos de envelhecimento acelerado, por aumento de temperatura, podem promover uma degradação que não ocorreria a temperaturas mais baixas (ambiente). Temperaturas mais elevadas podem permitir que a difusão de oxigênio seja suficientemente rápida para manter reações com as moléculas do polímero. As tensões geradas por gradiente de temperatura, quando ocorre resfriamento por dispersão de água para simular chuva, também são fatores importantes que se deve levar em conta. Os ciclos dia/noite também podem alterar o mecanismo de degradação, já que a difusão de oxigênio, estabilizante e outros reagentes continuam durante horas na escuridão, podendo ter

comportamento diferente em uma simulação sem períodos escuros (BORRELLY, 2002).

Outra tendência importante é destacada por Andrady et al. (1998): em função das alterações climáticas sofridas pelo globo nos últimos anos, passa a ser importante o conhecimento da distribuição espectral da radiação solar, ou seja, a variação da proporção dos diferentes comprimentos de onda presentes no espectro solar.

2.2.2 Mecanismos de degradação

Dentre os principais mecanismos de degradação de um polímero destacam-se: oxidação; termodegradação; fotodegradação e biodegradação.

Normalmente várias causas ocorrem simultaneamente, sendo chamadas de termo-hidrolítica, termo-oxidativa, foto-oxidativa, oxidegrativa, oxi-biodegrativa, etc.

2.2.2.1 Degradação oxidativa

A degradação oxidativa dos polímeros consiste no processo de introdução de átomos de oxigênio na estrutura do material. Em geral, é um processo que ocorre principalmente nos polímeros que contém cadeias carbônicas.

O processo oxidativo de um polímero depende da concentração de oxigênio, de sua estrutura química e também de sua morfologia. Em filmes (até cerca de 50 μm de espessura), a cinética da degradação é determinada pela velocidade de reação, pois há oxigênio em abundância da atmosfera. Para materiais mais espessos, as reações podem se restringir à superfície da peça, já que o oxigênio é consumido rapidamente durante sua difusão para o interior do produto. O perfil de degradação é muito importante na definição do comportamento mecânico e do mecanismo de fratura dos polímeros degradados (RABELLO, 2000).

Polímeros de cadeias lineares, como o poliestireno e o poli(metacrilato de metila) (acrílico), são relativamente resistentes à oxidação. Os polímeros de cadeias ramificadas, como os polietilenos e o polipropileno, por sua vez, são menos resistentes à oxidação,

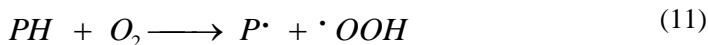
particularmente pelo efeito da presença de carbonos terciários (ligados a outros três átomos de carbono) (AGOPYAN; FIGUEIREDO, 2002).

Os elastômeros polinsaturados são muito susceptíveis à oxidação devido à presença de duplas ligações olefinicas no esqueleto polimérico e à falta de cristalinidade (ROSA; FILHO, 2003).

A degradação oxidativa dos polímeros consiste basicamente de reações em cadeia de radicais livres. O mecanismo de reação engloba as etapas de **iniciação**, **propagação** e **terminação**.

• Iniciação

A etapa inicial ou iniciação caracteriza-se pela formação de radicais livres. Neste processo, por efeito de cisalhamento, calor ou radiação, um radical hidrogênio é abstraído da cadeia polimérica, que também se torna um radical alquila (Equação 10). A formação dos radicais livres também pode ocorrer pela reação direta do polímero com o oxigênio (Equação 11).



• Propagação

Se existir oxigênio disponível, o radical alquila forma radicais alquilperóxido ($POO\cdot$) (Equação 12).

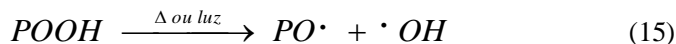
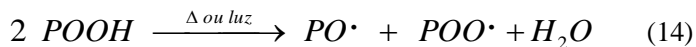


Estes radicais reagem com as moléculas do polímero formando hidroperóxidos ($POOH$) e um novo radical alquila (Equação 13).

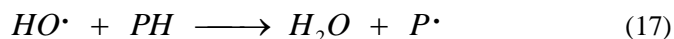


A formação do radical alquilperóxido (Equação 12) possui uma baixa energia de ativação e é bastante rápida. Por sua vez a formação do hidroperóxido (Equação 13) engloba quebra de ligações carbono-hidrogênio, sendo maior a sua energia de ativação.

A propagação também pode continuar, quando na presença de luz solar ou calor, pela fotólise ou termólise (Equações 14 e 15) dos hidroperóxidos formados na Equação 13.



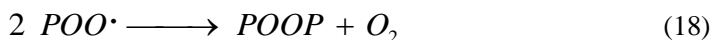
Como estes radicais $\text{PO}\cdot$ e $\text{HO}\cdot$ são altamente reativos, vão produzir mais radicais livres $\text{P}\cdot$ (Equações 16 e 17):



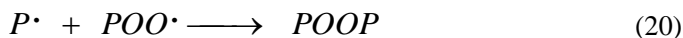
• Terminação

Entende-se por terminação a reação responsável pela auto-estabilização dos radicais livres formados nas etapas de iniciação e terminação. Na ausência de estabilizantes a terminação é uma interação bimolecular entre dois radicais.

Como a reação da formação do hidroperóxido costuma ser o determinante da velocidade de reação, os radicais peróxidos são a espécie dominante e as reações de terminação ocorrem segundo a Equação 18:



Porém, numa situação em que a disponibilidade do oxigênio for reduzida, a terminação pode ocorrer segundo a reação das Equações 19 e 20:



2.2.2.2 Degradação térmica

Quando a energia térmica adicionada ao polímero é superior à energia das ligações intramoleculares na ausência de oxigênio, ocorre a degradação térmica, ruptura das ligações devido apenas à temperatura.

Cada polímero tem uma estabilidade térmica dependente da natureza dos grupos químicos presentes, que definem a energia de dissociação das ligações. Algumas impurezas, como peróxidos ou hidroperóxidos (resíduos de síntese ou formados no armazenamento), são menos estáveis que o polímero e iniciam o processo degradativo via radicais livres (RABELLO, 2000).

Outro efeito danoso da temperatura é a volatilização dos plastificantes (adicionados aos polímeros para aumentar a temperatura de transição vítrea). Além de perda da plasticidade, aumenta-se os espaços vazios entre as macromoléculas do polímero permitindo que o oxigênio penetre e consequentemente haja quebra de macromoléculas por oxidação. Os plastificantes também podem ser atacados por micro-organismos (RABELLO, 2000).

Como a temperatura provoca excitação eletrônica e propensão à oxidação, e em raras exceções o oxigênio não está presente, torna-se difícil falar de termodegradação sem mencionar a oxidação. Os processos de oxidação iniciados pela temperatura são conhecidos como termo-oxidação e os mecanismos de reação estão descritos no item anterior (2.1.1.1).

2.2.2.3 Fotodegradação

A fotodegradação é um processo que consiste na degradação de um polímero quando o mesmo é exposto à luz solar. A radiação ultravioleta é, em geral, o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeias e degradação do polímero.

A radiação solar que atinge as camadas mais exteriores da atmosfera terrestre possui espectro contínuo entre 0,7 e 3.000 nm. Entretanto, parte da radiação é filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, eliminando raios menores que 290 nm.

A Tabela 2 mostra a distribuição espectral média da radiação solar que atinge a superfície terrestre.

Observa-se, a partir dos dados da Tabela 2, que somente 6 % da radiação incidente na superfície terrestre encontram-se dentro da faixa do ultravioleta, UV-A (315 a 400 nm) e UV-B (280 a 315 nm). Esta pequena porção do espectro solar é a principal responsável pelos processos degradativos sofridos pelos polímeros comerciais (BORRELLY, 2002).

Tabela 2 - Intensidade de radiação global (incidência vertical)

TIPO DE RADIAÇÃO	Comprimento de onda, λ(nm)	Intensidade (W/m^2)	Proporção (%)
ultravioleta	< 280	00	0,0
	280 a 320	05	0,5
	320 a 360	27	2,4
	360 a 400	36 $\Sigma = 68$	3,2 $\Sigma = 6,1$
visível	400 a 440	56	5,0
	440 a 480	73	6,5
	480 a 520	71	6,3
	520 a 560	65	5,8
	560 a 600	60	5,4
	600 a 640	61	5,5
	640 a 680	55	4,9
	680 a 720	52	4,6
	720 a 760	46	4,1
	760 a 800	41 $\Sigma = 580$	3,7 $\Sigma = 51,8$
infravermelho	800 a 1.000	156	13,9
	1.000 a 1.200	108	9,7
	1.200 a 1.400	65 $\Sigma = 329$	5,8 $\Sigma = 29,4$
	1.400 a 1.600	44	3,9
	1.600 a 1.800	29	2,6
	1.800 a 2.000	20	1,8
	2.000 a 2.500	20	1,8
	2.500 a 3.000	15 $\Sigma = 143$	1,3 $\Sigma = 12,7$

Fonte: GUGUMUS, 1990.

Os processos de fotodegradação dos polímeros são governados por dois princípios básicos da fotoquímica:

a) A primeira lei da fotoquímica (Grottus-Draper) nos informa que somente a porção da radiação efetivamente absorvida leva a transformações fotoquímicas, ou seja, degradação. No entanto, a luz

incidente sobre o polímero pode ser refletida pela superfície, difratada ou absorvida pela massa do mesmo.

b) A segunda lei da fotoquímica (Stark-Einstein), por sua vez, complementa o item anterior: o processo de absorção da radiação incidente é quântico, ou seja, somente quantidades definidas de energia podem ser absorvidas pelos grupos sensíveis.

Estas duas leis permitem compreender o processo de degradação fotoquímico dos polímeros, bem como fornecer meios para seu controle. Uma vez que o processo de absorção de radiação é quântico, é possível determinar a energia associada ao comprimento de onda da radiação incidente pela lei de Planck (Equação 21):

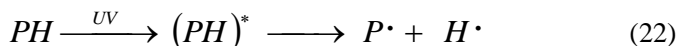
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (21)$$

Onde, E é a energia associada à radiação que é proporcional ao produto da constante de Planck h pela frequência ν da radiação incidente, ou inversamente proporcional ao comprimento de onda λ da radiação incidente (c é a velocidade da luz no vácuo).

Os valores dos comprimentos de onda da radiação UV estão na mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda das principais ligações químicas encontradas nos polímeros. Por essa razão é que a radiação UV pode interferir nas ligações químicas existentes na maioria dos polímeros, induzindo deste modo os processos fotodegradativos (AGOPYAN; FIGUEIREDO, 2002).

Consequentemente a intensidade do processo degradativo em um polímero depende, basicamente, da presença de estruturas químicas que possam interagir com a radiação. Polímeros que possuam em sua estrutura grupos carbonila ou aromáticos, tais como os polímeros estirênicos, são caracterizados pela capacidade de absorção da radiação solar na faixa do ultravioleta (com comprimento de onda maior que 290 nm na porção que atinge a superfície da Terra); sendo, portanto fotossensíveis (AGOPYAN; FIGUEIREDO, 2002).

A fotodegradação dos polímeros (PH) se inicia quando o mesmo absorve a radiação UV por um grupo específico, que leva à formação de estados excitados na molécula $(PH)^*$. Este estado excitado pode resultar em cisão na cadeia, formando radicais livres (P^\bullet e H^\bullet), mostrado na Equação 22:



Na presença de oxigênio, a propagação ocorre como na oxidação apresentada no item 2.2.2.1. Na ausência de oxigênio os radicais livres formados podem ligar entre si formando ligações cruzadas, pois segundo Rabbello (2000): “em quebra de cadeias, formam-se macro-radicaís, muito reativos, resultando nas reações de ramificações, reticulações (pela proximidade de cadeias, uma cadeia acaba reagindo com outra, termofixando o polímero), ‘redução na massa molar’ e despolimerização”.

Já Trinh et al (1994) diz que, um dos mecanismos de fotodegradação podem formar duplas ligações no poliestireno, gerando reticulações e “aumentando a massa molar”.

Pigmentos, cargas, lubrificantes, ou plastificantes também podem atuar como iniciadores da fotodegradação, chamados de cromóforos (RABELLO, 2000).

A compreensão deste processo de degradação tem permitido o desenvolvimento e a utilização de aditivos na preparação de *commodities*, buscando preveni-los da fotodegradação. Por outro lado, quando se quer aumentar a fotodegradabilidade de um polímero, grupos fotoativos são incorporados à cadeia polimérica (ROSA; FILHO, 2003).

A radiação UV-B afeta negativamente as propriedades mecânicas de polímeros sintéticos e naturais como a madeira, reduzindo suas vidas úteis (ANDRADY et al.,1998) pela degradação com cisão de cadeias causada por formação de radicais livres.

2.2.2.4 Degradação microbiológica

O plástico biodegradável, pela norma ASTM 6400 (2004): “é aquele no qual a degradação é resultada pela ação de micro-organismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas”. Dessa forma, o processo só pode ocorrer na biosfera, uma vez que sua ocorrência depende da presença desses micro-organismos (SCOTT; GILEAD, 1995).

A biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos, em contato com o meio ambiente, são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre. Em geral,

derivam desse processo CO_2 , CH_4 , componentes celulares microbianos e outros produtos. Os polímeros sintéticos são dificilmente atacados por micro-organismos por apresentarem uma cadeia carbônica muito longa, e por muitos desses polímeros serem apolares não atraindo a água que é um dos principais componentes responsáveis pela vida.

- **A ação de fungos**

Fungos são os micro-organismos responsáveis pela chamada biodegradação de materiais poliméricos, principalmente no caso dos polímeros de origem natural, tais como o amido e a celulose. Os fungos produzem enzimas como lipases, invertases, lactases, proteinases, amilases etc., que hidrolisam os substratos para suprirem-se de materiais nutrientes. As ações dos fungos resultam de processos necessariamente aeróbios, que liberam gás carbônico na atmosfera e devolvem ao solo compostos nitrogenados e outros materiais. Uma preocupação que deve ser eliminada é que a quantidade de dióxido de carbono gerada é igual à quantidade absorvida durante o crescimento da fonte renovável (ROSA, 2003).

Certas condições ambientais são essenciais para otimizar o crescimento e a ação degradativa dos fungos. Essas condições incluem temperatura e umidade adequadas, além da presença de material nutriente para os mesmos. A temperatura de crescimento abrange uma larga faixa, havendo espécies psicrófilas, mesófilas e termófilas (ROSA, 2001).

Os fungos, como todos os seres vivos, necessitam de água para o seu desenvolvimento. Alguns são halofílicos, crescendo em ambiente com elevada concentração de sal. O pH mais favorável ao desenvolvimento de fungos está entre 5 e 7, embora a maioria dos fungos tolere amplas variações de pH. Os fungos filamentosos podem crescer na faixa entre 1,5 e 11, mas leveduras não toleram pH alcalino (ROSA, 2003).

Muitas espécies fúngicas exigem luz para seu desenvolvimento; outras são por ela inibidas e outras ainda mostram-se indiferentes a este agente. Em geral, a luz solar direta, devido à radiação ultravioleta, é elemento fungicida.

O crescimento dos fungos é mais lento que o das bactérias e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias ou mais de incubação (ROSA, 2003).

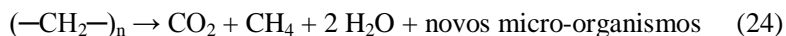
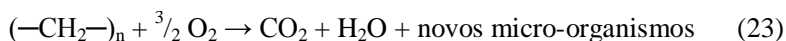
- **A ação de bactérias**

As bactérias presentes no solo também são importantes agentes no processo de degradação de materiais poliméricos. Ocorrem em todos os tipos de *habitats* e, devido à grande versatilidade metabólica que apresentam, podem sobreviver em ambientes que não sustentam outras formas de vida (ROSA, 2003).

Assim, como no caso dos fungos, a ação degradativa das bactérias é devida principalmente à produção de enzimas, responsáveis pela quebra das cadeias, para que as bactérias obtenham materiais nutrientes. Na falta de nitrogênio, quando não podem sintetizar proteínas nem ácidos nucleicos, as bactérias acumulam o carbono excedente sob a forma de polímeros em ácido hidroxibutírico ou de polímeros de glicose, como o amido e glicogênio. Estes grânulos são utilizados como fonte de carbono para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos, quando elas obtêm nitrogênio suficiente (ROSA, 2003).

Diferentemente dos fungos, no caso das bactérias, os processos biodegradativos podem ser tanto aeróbios quanto anaeróbios.

Segue um esquema genérico abaixo de reações aeróbias (Equação 23) e anaeróbias (Equação 24), respectivamente, de uma cadeia polimérica:



2.2.3 Polímeros ambientalmente degradáveis

O polímero, quando exposto ao meio ambiente, pode sofrer degradação por inúmeros mecanismos que agem simultaneamente. A degradação completa de um polímero na natureza pode ocorrer pela ação direta de micro-organismos (bactérias e fungos) ou ser iniciada por fatores abióticos (luz solar, calor, oxigênio, água, poluição etc.) e posterior assimilação pelos micro-organismos (Figura 2).

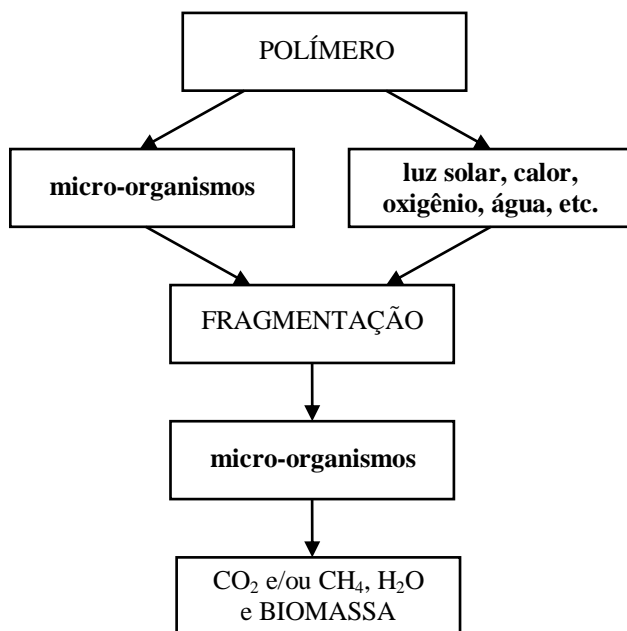


Figura 2 – Esquema representativo da degradação total de um polímero no meio ambiente.

A primeira rota da Figura 2 (esquerda) mostra a degradação por meios bioquímicos, onde os micro-organismos, sob condições ambientais satisfatórias (temperatura, umidade, nutrientes etc.), usam enzimas para degradar a cadeia polimérica.

Quando a degradação completa é iniciada por processos abióticos ocorre a fragmentação seguida da mineralização. Na fragmentação, o

polímero é degradado em partículas pequenas, o suficiente para que os micro-organismos possam utilizá-las como nutrientes. Esta etapa acarreta no desaparecimento visual do polímero. Os produtos fragmentados que atingiram peso molecular da ordem de 1000 Da, pela etapa chamada de mineralização são degradados pelos micro-organismos que usam a energia estocada, nas moléculas fragmentadas, para o seu crescimento (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005).

Os polímeros em que degradação é iniciada por fatores abióticos na verdade são classificados como foto-biodegradáveis, hidro-biodegradáveis, oxi-biodegradáveis etc. Esses polímeros que sofrem biodegradação por diferentes tipos de mecanismos vêm sendo chamados de “polímeros ambientalmente degradáveis” (EXCELPLAS, 2002).

Todos os polímeros possuem a tendência de se degradar, já que são constituídos por moléculas orgânicas. O tempo que o polímero leva para se degradar é o que separa os considerados não-degradáveis (polietileno, nylon, poliestireno, etc.) dos degradáveis. A classificação dos materiais poliméricos como degradável depende, em grande parte, da taxa de degradação sob certas condições. Ciclos estabelecidos de compostagem são normalmente utilizados como padrões (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005).

Pela ASTM D 6400 (2004), material polimérico compostável é aquele: “que experimenta a degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO₂, água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e que não deixa qualquer material visível, perceptível ou tóxico” (ou seja, é totalmente mineralizado). O grau de biodegradação deve ser equivalente a da celulose, com tolerância máxima de 5 % (ASTM D 5338, 2003).

Como os responsáveis pelas biorreações que ocorrem durante a compostagem são os micro-organismos, deve-se controlar as condições que influenciam sua atividade, tais como temperatura, arejamento, pH, umidade, e a razão carbono/nitrogênio (C/N). O controle adequado destes parâmetros evita o desenvolvimento de processos não desejados, como a degradação anaeróbica que origina maus cheiros e não permite atingir a higienização e a estabilização dos materiais (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005).

Nem todo polímero biodegradável é necessariamente compostável, já que, material polimérico biodegradável é aquele que sofre qualquer degradação resultante da ação de micro-organismos de ocorrência natural (ASTM D 6400, 2004). Porém, ele deve também se

desintegrar durante o ciclo de compostagem e não causar problemas ao processo ou ao produto final resultante da compostagem.

Os polímeros ambientalmente degradáveis podem ser constituídos de resinas sintéticas ou naturais. Os sintéticos são obtidos a partir de fontes não renováveis como petróleo, enquanto que os naturais podem ser obtidos de vegetais e micro-organismos ou sintetizados a partir de recursos renováveis (como o amido).

Os principais polímeros ambientalmente degradáveis são (EXCELPLAS, 2002): polímeros à base de amido; blendas de amido com poliésteres; poliésteres; polímeros hidrossolúveis, polímeros fotodegradáveis e polímeros com degradação controlada por aditivos “master-batch” (oxi-biodegradáveis).

2.2.3.1 Histórico dos produtos ambientalmente degradáveis

Os plásticos oferecidos como degradáveis ou biodegradáveis estão comercialmente disponíveis há mais de 20 anos. Foram desenvolvidos especificamente para lidar com a questão da persistência de produtos plásticos descartados no ambiente, em aterros sanitários, locais de compostagem ou, de forma inapropriada, como lixo nos oceanos e cursos d'água.

Os primeiros produtos eram baseados nas resinas plásticas tradicionais (por exemplo, polietileno) que eram misturados com uma quantidade inexpressiva de amido. Na presença de água, os produtos feitos a partir desses materiais desintegravam em pequenos pedaços da resina, e o amido então biodegradava. Já que a base plástica não biodegradava; simplesmente desintegrava em pequenos pedaços que não podiam ser percebidos, a Comissão de Comércio Federal dos EUA forçou os produtores a remover o apelo degradável, e esses produtos, em sua maioria, saíram do mercado (DOTY, 2005).

Em seguida foram desenvolvidos novos polímeros que biodegradam no ambiente. Alguns destes utilizam amido e outros produtos “naturais” como matérias-primas; outros utilizam derivados de petróleo. Essas matérias-primas são quimicamente modificadas, algumas em plantas químicas tradicionais; algumas em reatores biológicos, buscando criar plásticos com propriedades úteis. Estes não devem ser confundidos com as blendas de amido mencionadas acima. Nenhum desses caminhos ou matérias-primas é inerentemente melhor do ponto de vista ambiental que o outro. Existem estudos reais que

mostram que as necessidades gerais de energia de alguns dos processos baseados em materiais naturais são maiores do que as necessidades gerais de energia dos processos derivados de petróleo (GERNGROSS; SLATER, 2000).

Vários desses produtos estão atualmente disponíveis comercialmente. Eles se enquadram na classe geral de polímeros hidro-biodegradáveis. Isso quer dizer que a molécula de polímero reage com a água e hidrolisa para formar moléculas menores que podem ser digeridas por micro-organismos. Estes produtos biodegradáveis são mais caros do que os plásticos tradicionais. Além disso, as propriedades dos plásticos com essas características são, em geral, relativamente diferentes daquelas dos plásticos tradicionais que substituem.

Na degradação controlada de polímeros por aditivos, tema deste trabalho, há apenas a adição de materiais catalisadores às tradicionais poliolefinas, sem modificar as estruturas químicas tradicionais desses materiais. Podem ser processados nos produtos acabados através da utilização do mesmo equipamento e praticamente dentro de condições de processamento idênticas aos produtos que substituem. Este não é o caso dos sistemas hidro-biodegradáveis, que exigem condições de processamento muito diferentes.

2.2.3.2 Polímeros oxi-biodegradáveis

Os polímeros oxi-biodegradáveis pertencem a uma categoria de polímeros degradáveis baseados principalmente em poliolefinas tradicionais (polietileno, polipropileno, etc.) e materiais estirênicos (EPS, ABS, poliestireno de alto impacto, etc.), nas quais é adicionado um catalisador (pró-degradante) que acelera a oxidação do polímero.

A estabilidade é mantida durante o processamento, estocagem e por um curto tempo após o descarte. Uma vez o material tenha sido descartado, a degradação oxidativa (iniciada por: calor, UV ou tensões mecânicas resultantes do ambiente) é acelerada, causando sua “quebra” em moléculas menores que reagem com o oxigênio, (EXCELPLAS, 2003).

Os fragmentos moleculares oxidados podem ser umedecidos por água (hidrofilicos), diferentemente do polímero base. Esses fragmentos menores são então biodegradados.

O principal passo para que ocorra a biodegradação das poliolefinas, por aditivos pró-degradantes, está no mecanismo de oxidação inicial por fatores abióticos (ERLANDSSON et al, 1997).

- **Os principais aditivos pró-degradantes**

Os principais aditivos pró-degradantes que aceleram a degradação da poliolefinas são formados à base de íons metálicos de transição (Mn, Cu, Co, Ni e Ce). Esses aditivos oxidantes podem ser classificados em fosfatos, desativadores metálicos, absorvedores de luz, modificadores de superfície, ativadores térmicos, entre outros (GABOARDI, 2007). Os compostos mais usados são constituídos por complexos metálicos: estearatos de cobalto ou cério (EXCELPLAS, 2003); e por carboxilatos de Fe, Co, Ni e Mn (SCOTT, 2006).

Existem preocupações com relação aos resíduos desses metais. Normalmente, eles são utilizados no polímero em concentrações muito baixas.

Os efeitos agrônômicos do Ni têm sido estudados principalmente por sua reputação de carcinógeno. Já foi demonstrado que, apesar de pequenas quantidades de níquel ser absorvida por plantas em crescimento, isto não está relacionado às concentrações de níquel no solo, mesmo a níveis que poderiam ser alcançados somente se os filmes plásticos fossem utilizados no mesmo solo por um século ou mais (SCOTT, 2002). Na verdade a sua má reputação resulta de estudos sobre inalação por mineiros de poeira contendo esse metal.

O cobalto e o manganês são suplementos alimentares necessários e, como o níquel, fazem parte da dieta humana via cereais, castanhas, verduras e plantas, os quais absorvem tais substâncias do solo através da água (UK Food Standards Agency, 2003).

O cobalto é essencial à vida como um componente-chave da vitamina B12. É oferecido ao gado como nutriente e é algumas vezes aplicado como um suplemento fertilizador em áreas agrícolas com deficiência neste elemento (OPI, 2006).

Evidências de efeitos tóxicos do cobalto ingerido por via oral derivam de casos onde indivíduos consumiram grandes quantidades de cerveja contendo estabilizantes de espuma à base de cobalto por longos períodos, e mesmo esses efeitos foram exacerbados pelo efeito do álcool e de uma dieta pobre. A quantidade de cobalto que esses indivíduos ingeriram seria equivalente a alguém ingerir 5 a 10 sacolas plásticas

oxibiodegradáveis por dia em bases contínuas. Além disso, no meio-ambiente, o cobalto desses produtos se encontra em uma forma oxidada que irá unir-se ao solo, estando presente em concentrações expressivamente baixas (OPI, 2006).

Existe muito pouca legislação sobre níveis de cobalto no solo. O Cobalto no solo não é regulamentado nos EUA (OPI, 2006), já no Canadá é estabelecida uma concentração de 34 ppm como nível máximo de cobalto permissível em compostos de classe A – compostos irrestritos em seu uso. E, em resíduos úmidos, compostos e materiais similares utilizados como fertilizantes ou suplementos é limitado a 150 ppm (CANADIAN, 2006).

Nesse estudo realizado em Quebec, os pesquisadores mediram apenas 7,2-7,6 ppm de cobalto no composto feito com o uso de sacolas oxi-biodegradáveis. Isso se compara com 4,4-4,9 ppm para compostos feitos a partir de sacolas fabricadas com a tecnologia hidrobiodegradável sem a utilização de um aditivo, versus 51,19 ppm como o nível médio nos solos Europeus.

• **Degradação ambiental dos polímeros por oxidação**

Desde a descoberta das aplicações comerciais da borracha natural no século 19, sabe-se que os polímeros perdem suas propriedades mecânicas através da peroxidação pelo oxigênio da atmosfera. Este fator era controlado através da adição de antioxidantes sintéticos, para que os pneus dos carros modernos se degradassem por abrasão e danos mecânicos, ao invés de perda de resistência (SCOTT, 2005).

Quando os polímeros de matérias-prima obtidos a partir do petróleo, polietileno e poliestireno foram desenvolvidos no início do século 20, eles sofriam problemas similares, principalmente quando expostos à luz solar. Para proporcionar a durabilidade necessária no meio ambiente, foto-estabilizadores foram utilizados em conjunto com estabilizadores de processo (SCOTT, 2005).

Durante os estudos da cinética de degradação, ficou constatado que sempre há dois componentes antagônicos que contribuem para a durabilidade de polímeros derivados de hidrocarbonetos comerciais. O primeiro é a presença de pró-oxidantes, principalmente íons metálicos de transição, os quais são antagonizados por uma variedade de antioxidantes e estabilizantes (SCOTT, 1965).

- **Biodegração controlada dos polímeros**

Uma vez que os produtos da peroxidação da borracha e poliolefinas eram biodegradáveis, concluiu-se que as poliolefinas oxidadas poderiam ser bioassimiladas. Assim, os princípios descritos acima poderiam ser aplicados no intuito de diminuir o crescimento do lixo abandonado ao ar livre, na terra e nos mares. No início dos anos 70, o primeiro processo de controle da vida útil das poliolefinas no meio ambiente foi publicado como patente (SCOTT, 1974).

Em 1994, Arnauld et al. descobriram que os filmes de polietileno foto-oxidados eram rapidamente colonizados por bactérias e fungos encontrados no solo, na ausência de qualquer outra fonte de carbono. A remoção dos micro-organismos, demonstrou que os polímeros degradados na superfície dos plásticos eram bioassimilados, deixando uma superfície erodida, com perda de massa do filme polimérico. Ficou constatado que a extensão da peroxidação da superfície está relacionada ao grau de bioassimilação, contudo, uma vez que os antioxidantes tenham sido destruídos durante o processo de foto-oxidação, a peroxidação pode continuar, ainda que mais lentamente, na ausência de luz, devido à ação do íon metálico peroxidante (Fe^{3+}). Um estudo complementar (BONHOMME et al, 2003), utilizando filmes plásticos idênticos aos produtos da Symphony, demonstrou que um processo muito similar ocorria após peroxidação térmica de plásticos oxidobiodegradáveis similares. Neste caso, o crescimento das bactérias na superfície do plástico pôde ser observado e a taxa de colonização dos microfilmes medida. Os micro-organismos foram identificados por análises FTIR da superfície, as quais demonstraram a presença de bactérias com espécies características de nitrogênio e fósforo.

Tais estudos demonstraram que o polietileno exposto às intempéries ou envelhecido era utilizado como fonte de nutrientes de carbono pelas bactérias e fungos. O controle do processo reside na taxa de peroxidação inicial, controlada por antioxidantes específicos, uma vez que os micro-organismos só podem colonizar uma superfície hidrofílica. Esta é a razão pela qual as poliolefinas comerciais que são protegidas contra peroxidação não se biodegradam, uma vez que são hidrofóbicas.

Testes com culturas, como os descritos acima, não são aceitos pelos biólogos tradicionais como indicadores de biodegradabilidade completa. Muitos não reconhecem que os processos abióticos podem influenciar e, em geral, influenciam significativamente o processo de

bioassimilação. Por exemplo, sabe-se que o ácido polilático poliéster alifático hidrobiodegradável (PLA) se degrada por hidrólise na ausência completa de micro-organismos e que, os ácidos carboxílicos e álcoois, de massa molar baixa, subsequentemente se biodegradam. Este processo é inteiramente análogo ao processo de oxi-biodegradação, a única diferença está na velocidade em que ocorre a decomposição do polímero (SCOTT, 2005).

Referente a esse estudo, Jakubowicz (2003) conduziu estudos mais amplos da conversão do carbono contido no polietileno em dióxido de carbono e água. Ele demonstrou que a exposição de um filme de polietileno degradável, contendo estearato de manganês como pró-oxidante, em um forno oxigenado a 70°C, por um mês, produziu imediatamente CO₂ na presença de micro-organismos terrestres e, após 180 dias, 60% do carbono havia sido convertido em CO₂. A produção de CO₂ continuou após o término do teste. Um nível de mineralização de 60% é considerado aceitável para demonstrar a biodegradação de um polímero homogêneo pela ASTM D 6954 (2004).

Em estudos posteriores, onde foram variadas as condições ambientais, foi mostrada que a taxa de degradação é muito maior em ar úmido do que ar seco possivelmente pela hidrólise dos grupos ésteres formados. E, em condições de compostagem, apesar da umidade ser a mesma que a do ar úmido, a degradação foi muito menor. Sugere-se que a baixa degradação em condições de compostagem é devida a formação de compostos de amônia e peróxidos pelos micro-organismos. Testes de degradabilidade em soluções de amônia e peróxido de hidrogênio comprovaram o efeito inibidor dos mesmos na degradação do polietileno (JAKUBOWICZ et al., 2006).

As poliolefinas, por apresentarem estrutura química mais simples dentre os polímeros obtidos a partir do petróleo e por serem os mais usados, foram os primeiros a terem o seu mecanismo de oxi-degradação estudado. Posteriormente, foi verificado que o mecanismo de degradação das poliolefinas é semelhante ao mecanismo de degradação do poliestireno, como veremos a seguir.

2.2.3.3 Mecanismos de degradação das poliolefinas

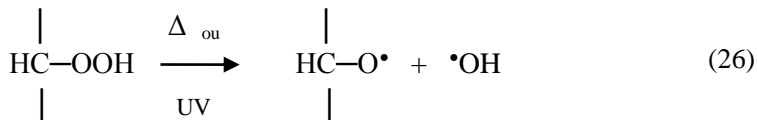
Pelo fato das poliolefinas serem hidrofóbicas, o crescimento da microflora é inibido. Por outro lado, os poliésteres são hidrofílicos e, portanto, contribuem no crescimento dos micro-organismos. Porém, como visto acima, os produtos da oxidação de poliolefinas são biodegradáveis. A oxidação das poliolefinas produz moléculas de baixa massa molar com grupos polares, contendo oxigênio (ácidos, alcoóis ou cetonas). Esses grupos polares são hidrofílicos atraindo a água e consequentemente a microbiota.

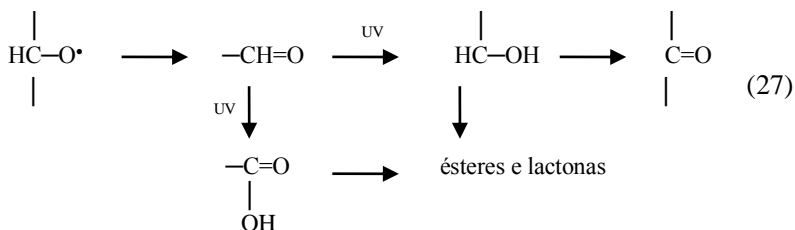
O processo de oxi-biodegradação ocorre em dois estágios sequenciais: primeiramente ocorre degradação oxidativa, que geralmente é abiótica, seguida da biodegradação dos produtos oxidados (WILES; SCOTT, 2006; EXCELPLAS, 2003).

O oxigênio, calor ou tração mecânica causa uma quebra homolítica da ligação do polietileno. O radical resultante no carbono se liga com o oxigênio do sistema, formando um radical peróxido, que é convertido a um grupo hidroperóxido (Equação 25).



Este grupo é instável à radiação UV e ao calor (Equação 26), o seu rompimento pode resultar na formação de vários produtos contendo oxigênio na cadeia (Equação 27).

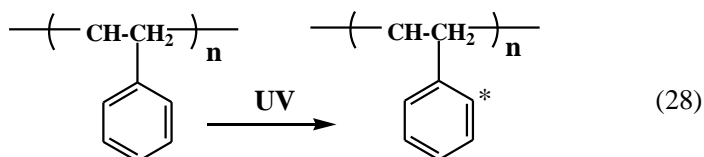




Uma das poucas diferenças da peroxidação iniciada por calor e por radiação UV é que a cetona é um produto estável ao calor, mas não ao UV. Em ambos os casos, a etapa de peroxidação do grupo hidroperóxido que reduz a massa molar é a etapa determinante (WILES; SCOTT, 2006).

2.2.3.4 Mecanismos da oxi-degradação do poliestireno

No poliestireno, a absorção de luz UV ($h\nu$) com comprimento de onda menor que 300 nm resulta na formação de grupos fenílicos excitados (KIATKAMJORNWONG. et al.; 1999) (Equação 28).

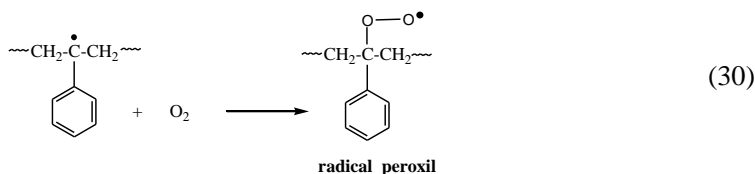
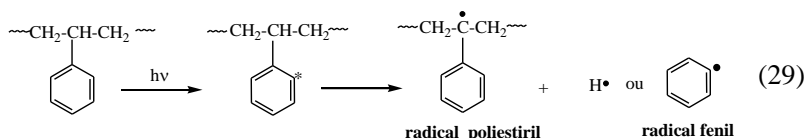


O Poliestireno também degrada por foto-irradiação de luz com comprimentos de onda superior a 300 nm, pelos seus grupos terminais e ocasionalmente por alguma impureza incorporada (TORIKAI, 1989).

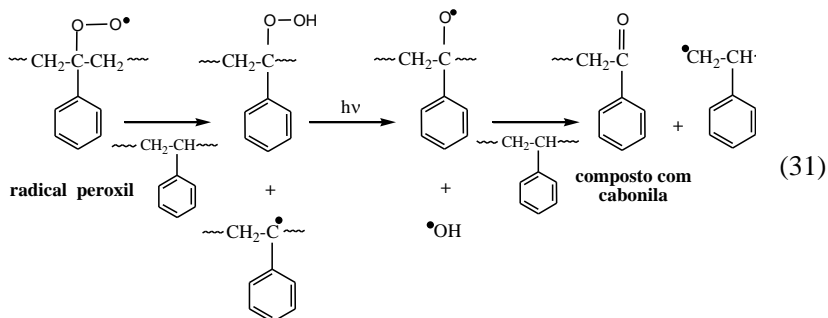
O espectro de absorção infravermelho do PS (irradiado por UV na presença de ar), indica um aumento na absorção da banda em torno de 1742 cm^{-1} . O aumento da intensidade desse pico indica a formação de radicais peroxílicos. Esses resultados sugerem que a reação de degradação pode ocorrer via peróxidos e resultam em quebra da cadeia principal do poliestireno, ocorrendo a formação de carbonila (KIATKAMJORNWONG et al.; 1999). Esse estudo mostra que a degradação do poliestireno ocorre por mecanismos similares aos das poliolefinas, mostrado anteriormente. Com base nos resultados obtidos

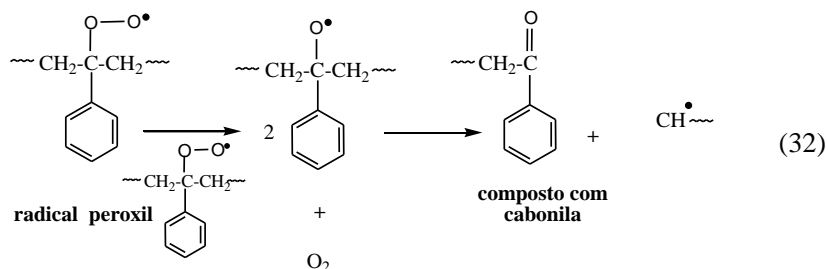
Kiatkamjornwong et al. (1999) mostraram como a fotodegradação do poliestireno deve acontecer:

- a reação fotoquímica do poliestireno é iniciada pela formação de um estado eletrônico excitado no anel benzênico, quando o mesmo absorve radiação UV (Equação 29). O poliestireno é então dissociado em um radical poliestiril e um radical fenil. O radical poliestiril, na presença de ar, reage rapidamente com oxigênio, resultando em radicais peroxil ou peroxílicos (Equação 30).

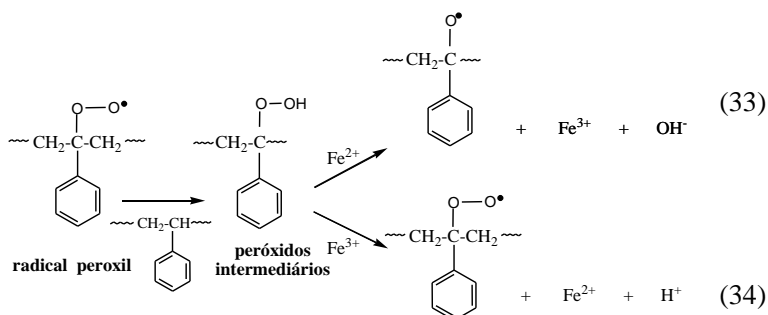


- os radicais peroxílicos assim produzidos, são importantes percussores na quebra fotoinduzida das cadeias do polímero (Equações 31 e 32), a qual ocorre vias peróxidos intermediários e promovem a formação de um composto com carbonila.





- Os metais de transição por serem capazes de mudar sua valência podem provocar reações de oxidação, no qual o estearato férrico atua como um pró-oxidante para catalisar reações oxi-degrativas. Os radicais livres formados reagem com o poliestireno, formando radicais livres no polímero que são extremamente reativos e podem continuar reagindo com oxigênio (33) e (34).



A revisão bibliográfica mostrou que o tema proposto é teoricamente viável. O mecanismo de degradação do poliestireno é similar ao do polietileno, o polímero mais simples em relação à estrutura química. Nos próximos capítulos será visto as etapas dos procedimentos utilizados no desenvolvimento da proposta desta tese. Onde será realizada a incorporação do aditivo ao poliestireno expandido durante a sua polimerização, a verificação de sua viabilidade técnica e o estudo

das características desejadas por meio de ensaios de envelhecimento e biodegração.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo está subdividido em “material e equipamentos” e “métodos e técnicas de análise”. Em material e equipamentos são apresentadas as informações sobre os reagentes utilizados nos experimentos, as unidades experimentais para realização das reações de polimerização do polímero aditivado; o equipamento utilizado no processo de simulação do envelhecimento acelerado do polímero e o aparato montado para o ensaio de biodegradação. Em métodos e técnicas de análise é feita uma descrição dos procedimentos empregados para a obtenção do EPS aditivado, das técnicas de análise empregadas para caracterizar o aditivo e o EPS obtido, além da metodologia empregada na confecção dos corpos de prova; no envelhecimento do polímero e nos ensaios de biodegradação.

A metodologia utilizada nesse estudo está esquematizada na Figura 3.

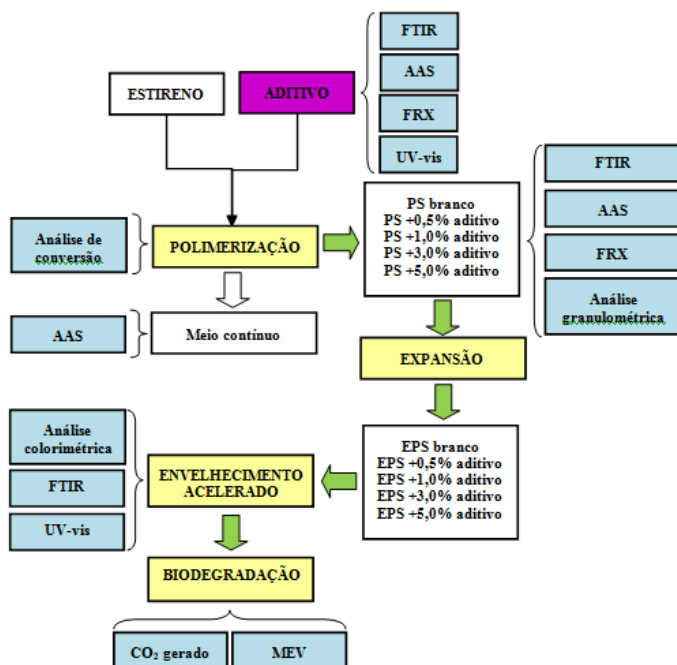


Figura 3 – Esquema representativo da metodologia utilizada para realização dos ensaios

3.1 MATERIAL E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Reagentes utilizados

O estireno usado nas reações de polimerização em suspensão foi fornecido pela empresa Termotécnica Ltda., adquirido da Innova S.A, com um grau de pureza superior a 99,6%, e concentração do inibidor *p*-terc-butilcatecol de 12 ppm.

O aditivo pró-degradante, incorporado ao polímero durante a reação de polimerização, foi fornecido na forma de *masterbachs* à base de poliestireno pela empresa Willow Ridge Plastics, Inc. Este aditivo se utiliza de métodos foto-oxidativos (radiação UV e oxigênio) para reduzir a massa molar de polímeros que posteriormente podem ser biodegradados.

Na polimerização, como iniciador foi utilizado o peróxido de benzoíla, BPO, (75% de oxigênio ativo, tempo de meia-vida de uma hora a 92°C) fornecido pela Elf Atochem Chemicals, em qualidade p.a.

Como agente estabilizante utilizou-se a poli(pirrolidona vinílica), PVP K-90 com massa molar média ponderal de 360.000 g/gmol, fornecido pela ISP Technologies INC. Como meio contínuo utilizou-se água destilada.

Como inibidor foi utilizada a *p*-benzoquinona da marca Sigma-Aldrich Chemie. Para dissolver as amostras foi utilizado tolueno da marca Nuclear, p.a.

Visando simular as condições reais de operação industrial, todos reagentes acima foram usados conforme recebidos, sem purificação posterior.

Na expansão e conformação dos corpos de prova foi utilizado o pentano como gás expensor e como agente aglutinante o propilenoglicol da marca Nuclear com no mínimo 99,5% de pureza.

No ensaio de biodegradação foram utilizados soluções de hidróxido de sódio (marca F Maia com no mínimo 97% de pureza), ácido clorídrico (fornecido pela Merk com 36 a 38% de pureza) e solução de bicarbonato de sódio (marca Nuclear com no mínimo 99,0% de pureza) para padronização do ácido clorídrico.

3.1.2 Unidade experimental de polimerização em suspensão

O sistema operacional utilizado nas reações de polimerização do estireno e posterior pentanização foi composto de: um reator encamisado em aço inox fabricado pela Metalúrgica Metalquim Ltda. (Figura 4); trocador de calor marca Alfa Laval a placas com correntes cruzadas; duas válvulas pneumáticas do tipo igual porcentagem ar-abre falha-fecha, da marca Badge Meter Inc.; termopar do tipo J da marca Ecil; bomba centrífuga de $\frac{1}{4}$ CV marca Schneider modelo 02.01; reservatório de nitrogênio gasoso e um agitador do tipo turbina centrada que se estende até a base do equipamento.



Figura 4 – Reator e a unidade de pentanização utilizados nas reações em suspensão

O sistema de agitação da unidade conta com uma haste em que na parte superior localizam-se duas pás chatas, que formam um ângulo de 20° em relação à horizontal, e na base três pás tipo hélice. O sistema é acionado por um inversor de frequência, marca SIEMENS, Micromaster 420, com transmissão/recepção de dados em linha, de 1 a 5 V, 4 a 20mA

ou digital, acoplado a um motor Eberle, trifásico, 220 V, com potência de 1/3 cv, com velocidade de rotação variável.

O reator e o trocador de calor estão ligados ainda a uma linha de vapor abastecida por uma caldeira geradora de vapor da marca Engetherm, com capacidade de 300 Kg de vapor/hora, capacidade calorífica de 192.000 kcal/h e superfície de aquecimento de 12 m².

Por fim, todo o processo possui um sistema de controle e supervisão de temperatura e frequência de agitação por meio de um microcomputador PC-Intel Pentium, uma placa de aquisição de dados AD/DA marca Data Translation modelo DT2812 e *software* para processamento em tempo real desenvolvido no próprio laboratório.

Esta unidade está localizada nas dependências do Laboratório de Controle de Processos, no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina (LCP/EQA/CTC/UFSC).

3.1.3 Câmara de envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta

Após a obtenção do polímero aditivado o mesmo foi expandido para a obtenção dos corpos de prova na câmara e envelhecidos por calor e radiação ultravioleta. A câmara de envelhecimento utilizada nesse ensaio foi construída especificamente para o desenvolvimento desta tese. Foi projetada e montada no LCP, a estrutura metálica foi construída pela empresa Metalporto Ltda. (Figura 5). O projeto foi baseado na norma ASTM G 53 (1977) e no simulador ambiental desenvolvido por Saron et al.(2000).

O compartimento onde se encontram as lâmpadas UV e onde há envelhecimento das amostras foi fabricado com lâminas de alumínio (3 x 1000 x 2000 mm). O restante do equipamento foi construído em aço inoxidável, com a mesma espessura das lâminas de alumínio.

O compartimento de envelhecimento é constituído de oito lâmpadas fluorescentes de mercúrio com baixa pressão de vapor. São lâmpadas da marca Philips, modelo CLEO Performance 80W-R, que emitem uma radiação ultravioleta na faixa de 310 a 400 nm (PHILIPS, 2006).

O equipamento ainda possui um banho termostático, situado sob o compartimento de envelhecimento; constituído por seis resistências blindadas para aquecimento d'água (750 W cada); que pode atingir até 90 °C, combinando efeitos de termodegradação e fotodegradação.



Figura 5 – Ilustração da câmara de envelhecimento

3.1.4 Sistema experimental para biodegradação imediata

O EPS envelhecido na câmara de radiação UV passou foi disposto num meio controlado para testar a sua biodegradabilidade. Esse sistema era constituído por um erlenmeyer de 2 L, contendo NaOH 1,0M para remoção do CO_2 do ar; 11 erlenmeyers de 500 mL, onde foram colocadas as amostras, 12 dispersores de ar de cerâmica porosa, 11 válvulas para controle do fluxo de ar e 11 frascos de 150 mL com NaOH para coleta do CO_2 (Figura 6). O sistema foi montado a uma rede de ar comprimido no Laboratório de Processos Biotecnológicos do Departamento de Microbiologia, Imunologia e Parasitologia da UFSC. Os frascos foram conectados com mangueiras e rolhas de silicone.



Figura 6 – Ilustração do aparato para biodegradação imediata

3.2 MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE

3.2.1 Obtenção do polímero aditivado

O processo de obtenção do poliestireno aditivado envolveu inicialmente a dissolução do poliestireno convencional, do aditivo oxidobiodegradável e dos iniciadores pelo monômero (estireno) sob leve agitação (200 rpm) e a temperatura ambiente. Após a completa dissolução do poliestireno convencional e do aditivo, o meio orgânico foi adicionado ao reator de aço sob agitação, que continha previamente água destilada, usada como meio contínuo.

O sistema foi então aquecido até que a temperatura de reação de 90 °C fosse alcançada sob agitação de 350 rpm, dando início assim à reação. O agente estabilizante da suspensão (PVP) foi adicionado após o tempo de 1 hora de reação.

Quando a reação atingiu o tempo de 6 h, o sistema foi pressurizado e a temperatura aumentada para 105°C, quando se deu o processo de pentanização. Após o término da pentanização a temperatura do sistema foi elevada a 120°C, e a reação continuou por mais 3h.

Após o término da reação o reator foi resfriado e o material descarregado do reator. Por fim, o produto final era submetido à lavagem com a finalidade de retirar o excesso de PVP aderido na superfície das pérolas formadas de poliestireno aditivado. O material foi seco por filtração a vácuo. A Tabela 3 abaixo mostra a formulação usada durante os experimentos.

Tabela 3 - Formulação dos experimentos realizados

Reagentes	Quantidade utilizada
Estireno	1350,00 mL
Água	3150,00 mL
PS de reciclagem	23,832 g
PTB	2,272 g
BPO	4,624 g
PVP	106,3 mL

Este procedimento foi executado para a obtenção do poliestireno branco (sem aditivo) e para o poliestireno oxi-biodegradável com quatro diferentes concentrações de aditivo (0,5; 1,0; 3,0 e 5,0%). A concentração do aditivo empregado na obtenção do polímero foi definida em função da sugestão de uso pelo fabricante (3%) e da viabilidade econômica do produto final.

Para facilitar a citação do polímero obtido, será convencionado de chamar **PS branco, PS05, PS10, PS30 e PS50** para o poliestireno obtido com **0,0; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 % de aditivo**, respectivamente. Quando o poliestireno estiver expandido a sigla PS será substituída por EPS.

3.2.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica das amostras de partículas de poliestireno foi realizada através de técnica de peneiramento, utilizando-se um conjunto de peneiras da série Tyler, marca Bertel, com dez peças. As frações da amostra retida foram mensuradas numa balança analítica, da marca GEHACA modelo BG-200.

3.2.3 Espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X foi empregada para determinar qualitativamente os metais presentes no aditivo oxi-biodegradável e no poliestireno aditivado (PS branco, **PS05, PS10, PS30 e PS50**).

O equipamento empregado nesta análise era da marca Philips modelo PW2400, com tubo de Ródio de 3 KW e se encontra no laboratório CTCMat – Criciúma, SC.

3.2.4 Espectroscopia por absorção atômica em chama (AAS)

A espectroscopia por absorção atômica foi empregada para determinar e quantificar os principais elementos químicos presentes no aditivo oxi-biodegradável; no poliestireno aditivado (PS05, PS10, PS30 e PS50) e para determinar a migração do princípio ativo do aditivo para o meio contínuo da reação. O equipamento utilizado era da marca

UNICAM, modelo SOLAR 969 e está localizado no laboratório CTCMat de Criciúma-SC.

3.2.5 Análise de conversão

Esta análise teve como objetivo avaliar a influência da incorporação do aditivo oxi-biodegradável na cinética da reação de polimerização do poliestireno produzido em suspensão. A conversão do PS aditivado (PS05, PS30 e PS50) foi comparada com a conversão do PS branco (sem aditivo). Para que fosse possível acompanhar a evolução da conversão de monômero no decorrer da polimerização o método gravimétrico foi utilizado. Este método consiste na retirada de amostras de poliestireno aditivado durante o processo de polimerização diretamente do reator. Uma determinada massa de amostra foi medida em um recipiente de alumínio, previamente pesado. Adicionou-se 5 mL de tolueno contendo 0,05g do inibidor p-benzoquinona garantindo assim, que a reação fosse instantaneamente interrompida. As amostras foram, então, colocadas em uma estufa a vácuo (marca Marconi modelo MA 030), com temperatura de 100°C e vácuo de 400 mmHg, para evaporação do solvente e monômero residual. Por fim as placas foram novamente pesadas, numa balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200, e por diferença de massa foi possível determinar a conversão.

3.2.6 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados pela expansão do poliestireno em um forno convencional de microondas (marca Panasonic, modelo Family Plus), em potência baixa durante um minuto e meio. Foi utilizado para este fim um molde de polipropileno, onde foram adicionadas $9,0 \pm 0,5$ g de poliestireno, 10 mL de água destilada e propilenoglicol como agente aglutinante.

Os corpos de prova possuíam uma dimensão de 7,5 x 7,5 cm com no máximo de 2,0 cm de espessura, conforme as dimensões indicadas pela norma ASTM G53 (1977).

Foram preparados 18 corpos de prova para cada uma das diferentes concentrações de poliestireno aditivado produzido durante a etapa de polimerização, totalizando 90 corpos de prova

3.2.7 Envelhecimento e determinação do grau de envelhecimento dos corpos de prova

Os ensaios de foto-degradação/envelhecimento dos corpos de prova foram realizados à temperatura de $63 \pm 3^\circ\text{C}$, conforme norma ASTM G 26 (1977), método D (exposição contínua à luz sem spray de água).

Os corpos de prova permaneceram na câmara de envelhecimento acelerado por um período de 3, 6, 9, 12 e 15 dias. O ensaio foi realizado em triplicata para cada concentração diferente de aditivo. Corpos de prova sem passar pelo processo de envelhecimento foram reservados para posterior comparação.

A cada 24 horas, os corpos de prova foram fotografados para o acompanhamento do envelhecimento pela mudança na tonalidade da cor. As fotografias foram tiradas em um ambiente iluminado com duas lâmpadas fluorescentes compactas, marca Golden Plus, luz do dia e com fator de reprodução de cor de 85%, segundo o esquema apresentado por Oliveira (2003). Foi utilizada uma máquina fotográfica digital da marca Canon, modelo PowerShot A40. A máquina fotográfica foi operada nas condições: sem flash, modo macro, fluorescente luz do dia, efeito “vivid” a 20 cm do corpo de prova.

Para a quantificação da mudança de tonalidade na coloração, as fotos foram lidas pixel a pixel por um programa desenvolvido no software Mathematica® (MENDES, 2005), e a cor média de cada amostra foi calculada em RGB.

O índice de cor foi calculado pela Equação (35), obtida pela modificação da equação usada por Yeatmen et al. (1960) de modo a obter uma melhor sensibilidade para a indicação da cor:

$$IC = \frac{200 \text{ abs}(a)}{L} \cdot \frac{1}{(a^2 + b^2)^{1/2}} \quad (35)$$

3.2.8 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para se determinar os grupos funcionais presentes no aditivo pró-degradante e a mudança química do EPS, quando exposto ao processo de envelhecimento acelerado foi utilizada a espectroscopia de infravermelho. Esta técnica, através da razão entre a intensidade de luz incidente e transmitida, permite caracterizar os grupos funcionais característicos das substâncias.

Na primeira parte, de caracterização do aditivo, o ensaio também foi repetido para o PS branco e PS50. Foram preparados filmes destas amostras por dissolução em tolueno e posterior evaporação do solvente.

Na caracterização do processo de oxidação do EPS foram analisadas amostras: sem passagem pelo processo de envelhecimento e com envelhecimento acelerado durante 3, 9 e 15 dias. Para avaliar a influência do aditivo foi escolhida uma concentração baixa (sem aditivo) e uma alta (5%). Foram utilizadas amostras cortadas na seguinte dimensão: 90 x10 x5mm. Na realização dos ensaios foi utilizado um espectrofotômetro de marca ABB Bomem modelo FTLA 2000. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente com comprimento de onda variando de 400 a 4.000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} , 12 varreduras, por refletância total atenuada horizontal (HATR). O equipamento se encontra na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, SC.

3.2.9 Biodegradação imediata em meio de cultura líquido pelo método de geração de CO_2

O teste de biodegradação empregado foi baseado no método da OECD – *Guidelines for Testing of Chemicals* (Método 301B “Ready Biodegradability – CO_2 Evolution Test”). Este método trata da verificação do crescimento microbiano indiretamente, pela medida da produção de gás carbônico gerado durante o metabolismo dos micro-organismos, de forma a demonstrar se a amostra pode ser utilizada como fonte de carbono.

O EPS utilizado no estudo foi o EPS50, triturado e oxidado por 15 dias conforme método descrito no item 3.2.7. Foram preparados saches permeáveis aos micro-organismos com 0,165 g da amostra e uma

esfera de vidro, no intuito de manter o material submerso no meio de cultura, já que o mesmo apresenta baixa densidade.

O inóculo era formado por micro-organismos ambientais que foram coletadas em um lago localizado na UFSC. A solução nutriente foi preparada com os seguintes sais: 8,5 mg/L de KH_2PO_4 ; 21,75 mg/L de K_2HPO_4 ; 33,40 mg/L de $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,50 mg/L de NH_4Cl ; 22,50 mg/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,25 mg/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 36,40 mg/L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Como solução absorvente do CO_2 atmosférico, foi utilizado hidróxido de sódio 1,0 N, no qual o ar era permanentemente borbulhado. Para evitar a formação de espuma foram utilizadas cinco gotas de polipropilenoglicol.

Para captura do gás carbônico liberado pela atividade microbiológica foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 0,05 N, em frascos conectados à saída dos frascos de cultivo.

A determinação da concentração de gás carbônico foi realizada por meio de titulação com ácido clorídrico 0,05 N. A solução de ácido clorídrico foi padronizada com uma solução 0,1 N de bicarbonato de sódio. Foram ainda utilizados como indicadores: indicador de Arrhenius para a titulação do NaOH e vermelho de metila para a padronização do HCl. As soluções preparadas e metodologias de padronização empregadas neste trabalho foram de acordo com Morita e Assumpção (1968).

O ensaio de biodegradação imediata consistiu de cinco tratamentos, apresentados na Tabela 4. O tratamento branco foi realizado, para verificar a produção de CO_2 relacionada com a atividade do próprio inóculo e possível entrada de CO_2 no sistema.

O tratamento no padrão biodegradável visou a comprovação da viabilidade e atividade do inóculo. O ensaio de inibição, contendo ambas as amostras e nutriente biodegradável visou verificar se a substância teste apresentava efeitos deletérios aos micro-organismos. Como substância padrão biodegradável foi utilizado o acetato de sódio (CH_3COONa) e como agente esterelizante foi utilizado o cloreto de mercúrio II, para verificar se ocorria degradação química, independente dos micro-organismos.

Tabela 4 – Tratamentos utilizados no experimento de biodegradação com suas respectivas composições

CONTROLE DE BIODEGRADAÇÃO	branco	padrão biodegradável	substância teste	ensaio de inibição	degradação abiótica
Repetição	duplicata	duplicata	triplicata	duplicata	duplicata
solução nutriente	300 mL	300 mL	300 mL	300 mL	300 mL
inóculo	30 mL	30 mL	30 mL	30 mL	-
amostra	-	-	0,165 g EPS50	0,165 g EPS50	0,165 g EPS50
padrão biodegradável	-	0,165 g CH ₃ COONa	-	0,165 g CH ₃ COONa	-
agente esterilizante	-	-	-	-	HgCl ₂ (5%)

O pH do meio de cultura foi ajustado para 7,0 antes da inoculação com solução aquosa de ácido clorídrico 0,1 N. Após montagem de todos os tratamentos, o sistema passou a ser aerado fornecendo uma vazão de cerca de 0,1 vvm para cada frasco de cultivo, permanecendo em temperatura e luminosidade ambiente durante 39 dias. Durante esse período foram realizadas leituras do CO₂ produzido, substituindo-se as soluções de amostras do ensaio de biodegradação de NaOH dos frasco de coleta, devido a saturação das mesmas.

3.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras que passaram pelo processo de biodegradação imediata e amostras que não sofreram este processo foram analisadas pela técnica de MEV para comparação de suas morfologias. Para a observação em MEV as amostras foram primeiramente fixadas para a conservação das células microbianas e em seguida metalizadas. A metalização consiste na precipitação por vácuo de uma película micrométrica de material condutor, neste caso o metal utilizado foi o ouro. Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados utilizando um equipamento do modelo JEOL JSM-6390LV (Figura 7), localizado no

Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis, SC.



Figura 7 - Microscópio eletrônico de varredura

3.2.11 Espectroscopia de UV-visível (UV-vis)

A espectrofotometria de UV-visível é um método para identificar a formação de novos cromóforos, visto que estes absorvem na zona do UV-visível.

Foram realizadas as análises espectroscópicas do aditivo, EPS branco e EPS50 (com 0, 3, 6, 9, 12 e 15 dias de envelhecimento), para uma concentração de 0,05 g/L em clorofórmio.

A análise espectroscópica foi conduzida em um espectrofotômetro UV-visível Shimadzu UV – 1650 PC, usando uma célula de quartzo com percurso ótico de 1,0 cm. A varredura foi realizada em um intervalo de comprimento de onda entre 200 e 600 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção do poliestireno aditivado

A reação para obtenção do PS aditivado ocorreu normalmente como nas reações para obtenção do poliestireno branco. Amostras do poliestireno aditivado obtidas na polimerização podem ser visualizadas na Figura 8, a adição do aditivo pró-degradante confere uma cor que vai do bege ao marrom com o aumento de sua concentração.

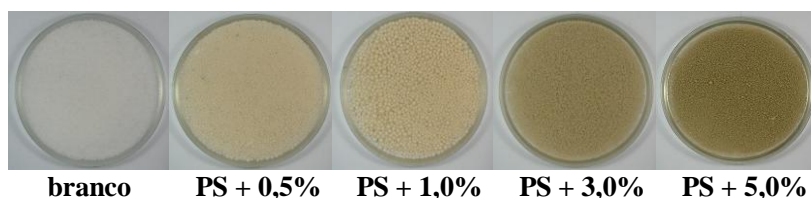


Figura 8 – Ilustração das pérolas de poliestireno obtidas por polimerização em suspensão com diferentes concentrações de aditivo pró-degradante

4.2 Influência do aditivo oxi-biodegradável na cinética da reação de polimerização

A Figura 9 mostra os resultados da evolução da conversão de monômero em função do tempo de polimerização, para quatro diferentes percentuais de aditivos utilizando uma concentração de iniciador (BPO) de 3,9 g/kg de estireno. A conversão de monômero foi determinada através do método gravimétrico.

Pelos dados da Figura 9, verifica-se que não há diferença entre as taxas de conversão ao longo do tempo de reação. A adição do aditivo pró-degradante, até a composição testada neste trabalho, não alterou a conversão do monômero de estireno.

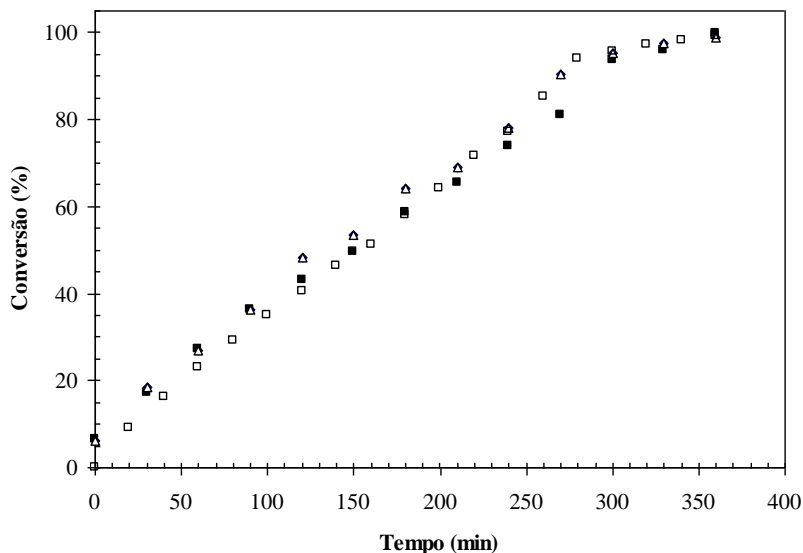


Figura 9 - Comparação dos dados gravimétricos obtidos na polimerização do PS branco (□), PS05 (Δ), PS30 (■).

4.3 Caracterização do “masterbach” e do EPS aditivado

O aditivo na forma de “masterbach” utilizado neste trabalho e o EPS aditivado obtido foram caracterizados através de espectroscopia de fluorescência de raios-X e espectroscopia de absorção atômica em chama. Estas análises serviram para determinar qual o agente pró-oxidante responsável pela futura degradação do EPS.

4.3.1 Espectroscopia de fluorescência de raios-X

A análise química qualitativa por espectrometria de fluorescência de raios-x, indicou a presença dos principais elementos químicos presente nas amostras. Esta análise foi importante na identificação do metal (agente pró-degradante) presente no aditivo, e para posterior realização da espectroscopia de absorção atômica em chama para determinar a quantidade presente nas amostras do metal encontrado.

Pelos resultados da Tabela 5, podemos identificar que o cobalto é o elemento presente em maior quantidade no aditivo, indicando ser este elemento o agente pró-oxidante. Ele aparece em pequeno percentual (1 a 10 %) quando o poliestireno tem 5,0 % de aditivo e quando a concentração do aditivo no polímero diminui apenas traços deste elemento são encontrados nas amostras. A sua presença na amostra de referência (PS branco) nos leva a acreditar em alguma possível contaminação durante os ensaios ou a algum erro experimental do equipamento.

Os demais elementos que aparecem como traços podem ser oriundos do próprio aditivo oxi-biodegradável (*masterbach*), do reator que é de aço ou são contaminantes presentes na matéria prima. Também não deve ser descartada a possibilidade do erro experimental, já que ferro ($Z=26$) apresenta o número atômico próximo do cobalto ($Z=27$) e os elementos magnésio ($Z=12$), alumínio ($Z=13$) e silício ($Z=14$) também são vizinhos na tabela periódica. Este fato pode provocar sobreposição de linhas espectrais dos elementos, em função das proximidades das energias de excitação dos elétrons, dificultando a análise.

Tabela 5 - Análise química qualitativa por espectrometria de fluorescência, percentagem em relação à massa de amostra

AMOSTRAS	Elementos majoritários (>10%)	Elementos em pequeno percentual (1 – 10 %)	Elementos traços (<1%)
PS (branco)			Al, Si, S, Ca, Co
PS (0,5%)		Ca	Si, S, Co , Ni
PS (1,0%)		S	Si, Ca, Mg, Al, Co
PS (3,0%)			Si, Ca, Co , Ba
PS (5,0%)		Co	Al, Si, S, Ca, Fe
<i>Masterbach</i>	Co		Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Zn

4.3.2 Espectroscopia de absorção atômica em chama

A análise química por espectroscopia de absorção em chama identificou a presença de trióxido de dicobalto (Co_2O_3) no *masterbach*

(aditivo) e nas amostras do polímero aditivado. A quantidade deste composto presente no aditivo foi 1,16% em massa. Os valores encontrados para o poliestireno aditivado encontram-se na Tabela 6.

Na literatura não é relatado o uso de óxidos como aditivos pró-degradantes sendo, o ânion geralmente orgânico no intuito de melhorar a interação com o polímero. O composto presente na forma de óxido é devido ao processo de abertura da amostra que foi realizado por meio de calcinação, destruindo todo o material orgânico e transformando os metais em óxido. O ânion do aditivo pró-degradante será investigado melhor com microscopia por infravermelho (seção 4.3.3).

O experimento foi repetido para a amostra de referência (PS branco) e para o PS05; devido ao aparecimento de cobalto na amostra de referência, que teoricamente não deveria ter.

Os valores teóricos foram calculados tomando como base o valor de trióxido de dicobalto encontrado para o aditivo (1,16%) e da massa do meio orgânico utilizado na reação. Ainda foi considerado que todo o meio orgânico foi convertido no polímero, sem perdas; e que todo o trióxido de cobalto permaneceu de forma homogênea no meio orgânico.

Tabela 6 – Quantidade de trióxido de dicobalto encontrado em função da concentração do aditivo adicionado ao PS

AMOSTRAS	Co ₂ O ₃ (%) (experimental)	Co ₂ O ₃ (%) (repetição do experimento)	Co ₂ O ₃ (%) (teórico)
PS branco	0,003	0,002	0,000
PS05	0,003	0,003	0,006
PS10	0,006	-	0,012
PS30	0,012	-	0,037
PS50	0,027	-	0,061
<i>Masterbach</i>	1,160	-	-

A presença de trióxido de dicobalto na amostra não aditivada pode ser devido a uma grande interferência da matriz da amostra (formada pelos próprios constituintes do polímero e pelos reagentes usados na preparação) sobre as leituras. Esta interferência mascara os resultados e faz com que seja identificado Co₂O₃ na amostra que supostamente não o contém.

Na amostra PS (0,5%) o teor de Co₂O₃ é muito pequeno e próximo do limite de detecção do equipamento, e a interferência da matriz atua diminuindo o sinal emitido pelo cobalto durante a leitura da

amostra no Espectrômetro de Absorção Atômica, o que prejudica a sua quantificação. Cabe lembrar que este tipo de interferência é mais significativa quando se analisam amostras cujos constituintes de interesse possuem concentrações muito baixas, ou seja, próximos aos limites de detecção.

Na Figura 10 foram graficados os dados da concentração do trióxido de dicobalto da Tabela 6 (a média, nos casos onde foram repetidos) em função das concentrações do aditivo adicionado ao polímero.

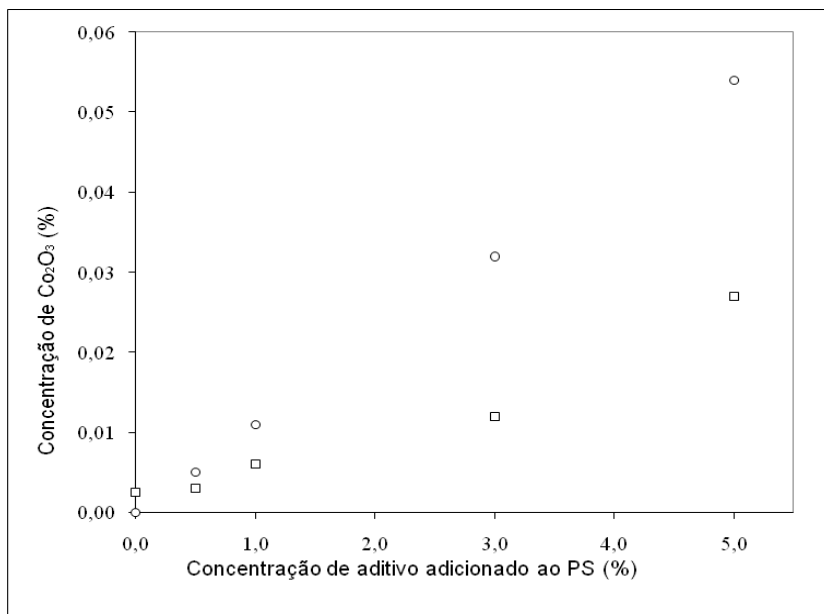


Figura 10 – Concentração de trióxido de dicobalto experimental (□) e teórico (○) em função da concentração do aditivo adicionado ao poliestireno

Além da possível interferência da matriz polimérica sobre os valores obtidos e baixa concentração do Co_2O_3 , uma baixa compatibilidade com a matriz polimérica, também pode ter provocado uma migração do cobalto para o meio contínuo durante a reação, formando uma terceira fase. Essa migração não é desejada porque

diminuía as propriedades desejadas do polímero obtido além de ser um desperdício de matéria-prima.

A realização deste ensaio para o meio contínuo da reação do PS50 confirmou a hipótese anterior, apresentando 33,17 mg/L de cobalto. O valor é menor que a diferença entre o valor medido e o teórico, mas já mostra que parte do princípio ativo do aditivo (o cobalto) migrou ou foi lixiviado para o meio reacional.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho

A Figura 11 apresenta os espectros de infravermelho (transmitância em função do comprimento de onda) do poliestireno sem aditivo (PS branco) e do poliestireno com 5,0% de aditivo (PS50), por ser aquele que contém maior quantidade de aditivo. É possível visualizar que a quantidade máxima de aditivo testada não é o suficiente para alterar o espectro das amostras, os espectros de infravermelho do PS branco e do PS50 apresentam as mesmas bandas.

O espectro de infravermelho do aditivo pró-degradante (Figura 12) mostra diferenças em relação ao espectro do PS branco. O cobalto assim como a maioria dos metais ligados a oxigênio em um espectro de infravermelho aparecem abaixo de 650 cm^{-1} (NARAYAN et al., 2006). O equipamento utilizado não consegue ler comprimentos de ondas abaixo desse valor, apresentando muito ruído, impossibilitando de mostrar as bandas características do cobalto. Conforme dados do fornecedor o aditivo é uma mistura de um agente pró-degradante com PS. As bandas do poliestireno podem ser vistas no espectro do aditivo, porém com menor intensidade do que as mostradas na Figura 11.

A diminuição da intensidade das bandas do anel aromático entre 3000 e 3100 cm^{-1} (Tabela 7) sem a diminuição proporcional da intensidade das bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} , sugere a presença de ligações alifáticas CH_2 e CH_3 de moléculas provenientes do aditivo. As bandas em 1467 e 1403 cm^{-1} , confirmam a presença desses grupamentos.

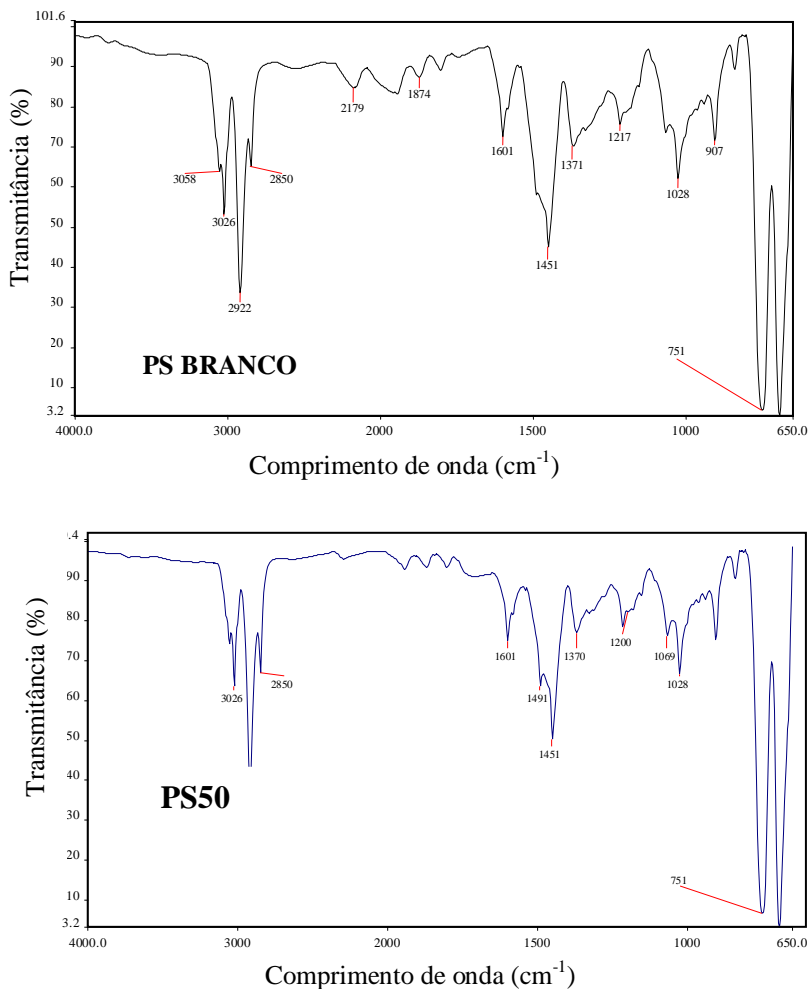


Figura 11 - Espectros de infravermelho do PS branco e PS50

As bandas em 1560 e em 1430 cm^{-1} (esta última parcialmente encoberta pelas bandas CH e CH_3), são bandas características da carbonila de sais carboxilatos.

Os ensaios de espectroscopia por infravermelho sugere que o composto usado como agente pró-degradante pode ser um tipo de **carboxilato de cobalto**.

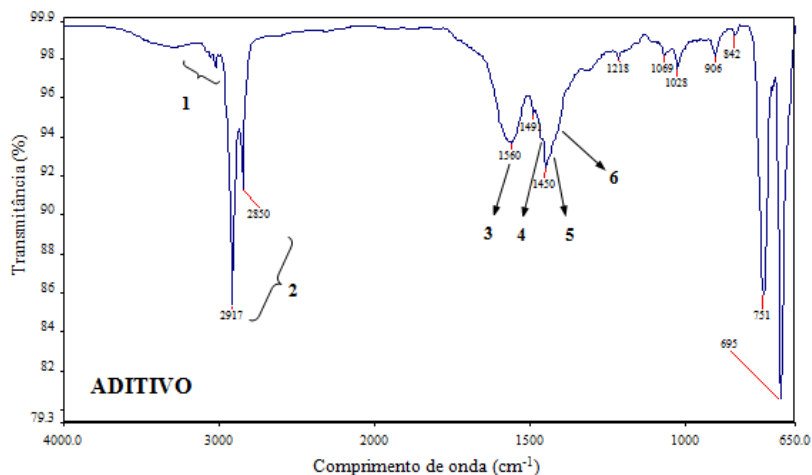


Figura 12 - Espectros de infravermelho do aditivo pró-degradante

Tabela 7 - Bandas características do infravermelho, segundo Fig. 12

Bandas	Comprimento de onda(cm^{-1})	Vibração
1	3000 - 3100	estiramento axial de C-H (do anel aromático);
2	2800 - 3000	deformação axial de C-H (do anel aromático) e deformação axial de cadeias alifáticas
3	1560	estiramento assimétrico $\text{C}=\text{O}$ de um carboxilato
4	1467	estiramento CH_2
5	1430	estiramento simétrico $\text{C}=\text{O}$ de um carboxilato
6	1403	estiramento CH_3

4.3.4 Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-Vis)

A Figura 13 ilustra os espectros de absorção do PS branco, PS50 e do aditivo. As bandas observadas entre 225 e 275 nm são atribuídas ao poliestireno. O espectro do aditivo é formado por bandas que absorvem no mesmo comprimento de onda do PS branco, consequentemente a adição do aditivo ao poliestireno altera o espectro da amostra PS50 apenas na intensidade de absorbância.

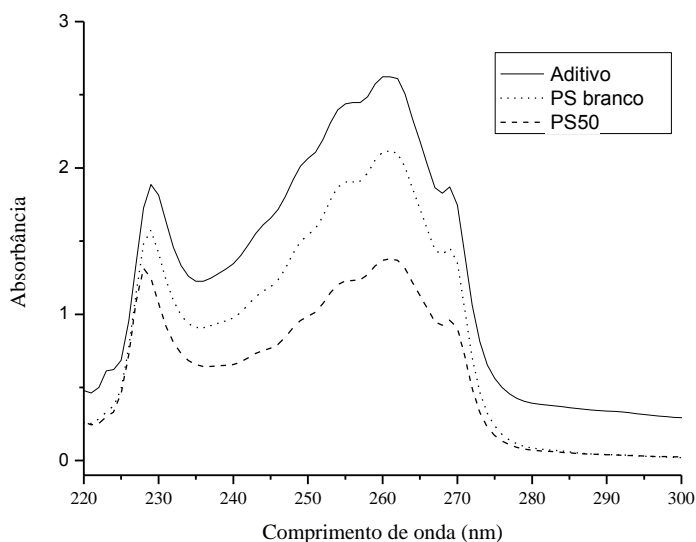


Figura 13 - Espectros de UV-vis do aditivo pró-degradante, PS branco e PS50

Os grupos cromóforos do poliestireno são as ligações C=C presentes no anel benzênico, responsáveis por transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (π ligante \rightarrow π antiligante). A presença de várias bandas (Figura 13) é devido à formação de estados excímeros, comum em polímeros com anéis benzênicos. Excímero é um complexo formado de cromóforos idênticos, um no estado fundamental e outro no estado excitado. Esse estado que o anel benzênico assume quando absorve radiação UV é o responsável pela quebra de cadeia do poliestireno, iniciando a

degradação do polímero. E nessas condições de ensaio, para o poliestireno ocorre entre 225 e 275 nm da faixa do espectro.

4.4 Influência do percentual de aditivo na distribuição granulométrica de tamanho de partícula (DTP)

Para avaliar a influência do aditivo pró-degradante durante a reação de polimerização em suspensão do estireno na distribuição de tamanho de partícula (DTP), realizaram-se reações utilizando diferentes percentuais de aditivo. Na Figura 14-A, é apresentada a distribuição de tamanho de partícula (DTP) para a reações sem aditivo e com 0,5% de aditivo e na Figura 14-B com 3,0 e 5,0% de aditivo, respectivamente.

Os resultados mostraram uma dispersão alta no tamanho das partículas. Porém, o aumento na concentração do aditivo não mostrou influência na dispersão do tamanho das partículas. As barras da Figura 14 mostram uma tendência de serem bimodais, com exceção para a curva das partículas com concentração de 3,0% de aditivo, que tende formar apenas uma curva normal.

Como não há deslocamento das barras de DTP para valores maiores, a adição do *masterbach* (constituído de uma matriz de poliestireno) não alterou a viscosidade do meio o suficiente para causar influências no DTP, já que ele está entrando no lugar do poliestireno de reciclagem da formulação.

Como a DTP não continuou a ser deslocada para valores menores de 3,0 para 5,0% de aditivo, podemos supor que esse comportamento diferenciado pode ter sido devido a alguma outra variação de parâmetro, já que o tamanho das partículas e sua distribuição durante a reação de polimerização são afetados por fatores geométricos, parâmetros operacionais (como variação na temperatura, agitação etc.) e características físicas do meio de suspensão (YUAN, 1991).

Até a concentração testada a adição do masterbch não está influenciando na DTP, ou seja, o aditivo não apresenta uma carga inorgânica suficiente para diminuir o tamanho das partículas formadas.

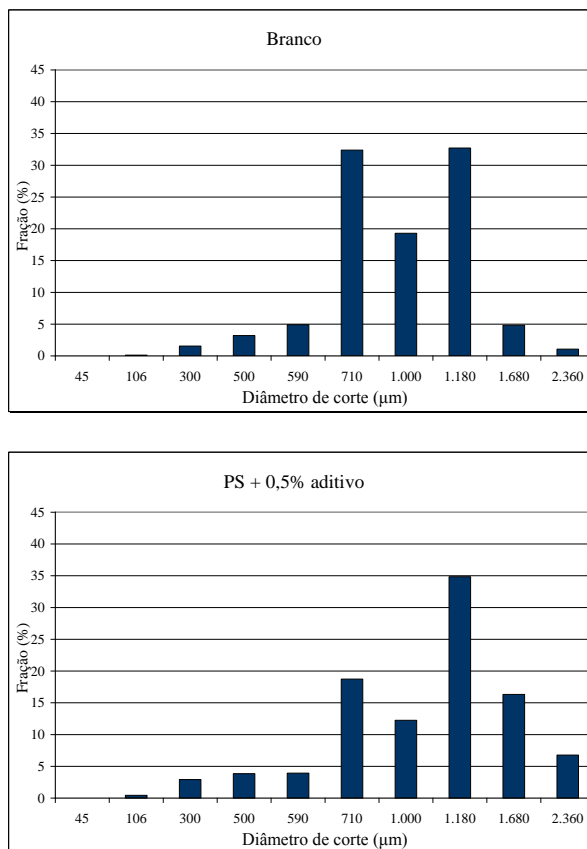


Figura 14-A- Distribuição de tamanho de partícula das reações de polimerização do PS branco e PS05.

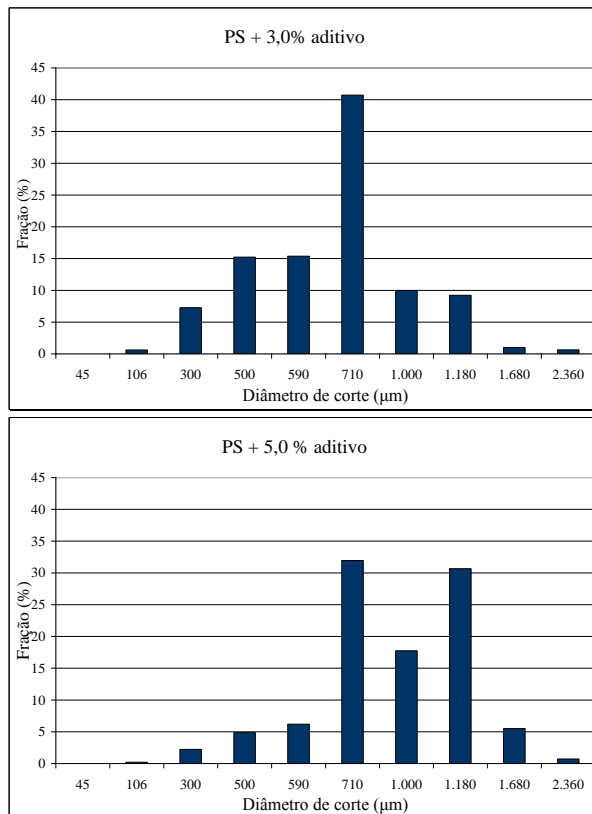


Figura 14 –B - Distribuição de tamanho de partícula das reações de polimerização do PS30 e PS50 de aditivo

4.5 Obtenção do poliestireno aditivado expandido

As pérolas de PS não expandiram tanto quanto no processo industrial onde é instantâneo e ocorre a temperaturas mais altas. Foi verificado também que com o aumento da concentração do aditivo, as pérolas tende a ficar menos coesas. Porém foi possível obter corpos de prova com resistência mecânica suficiente para a realização deste trabalho. Alguns corpos de prova obtidos por expansão podem ser visualizados na Figura 15:

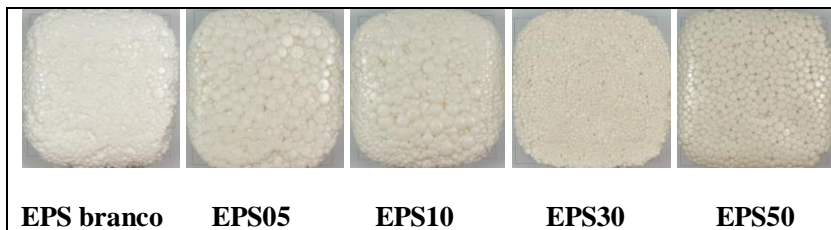


Figura 15 – Ilustração dos corpos de prova de poliestireno expandido com diferentes concentrações de aditivo oxi-biodegradável

4.6 Caracterização do processo de envelhecimento

4.6.1 Avaliação colorimétrica

O envelhecimento das amostras na câmara de envelhecimento por UV e temperatura é caracterizado visualmente pelo amarelamento do polímero que foi acompanhado pela mudança diária da coloração. Esta mudança pode ser vista na Figura 16 e demonstra a eficiência da câmara de envelhecimento.

Os resultados da Figura 17 mostram o aumento do índice de amarelamento (ou índice de cor, IC) em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta. Verifica-se um comportamento similar na evolução do índice de amarelamento entre os corpos de prova com diferentes concentrações do aditivo. Esse fator vai ao encontro com a revisão bibliográfica que diz que o pró-degradante só começa a agir depois de haver uma oxidação inicial.

O aumento do índice de amarelamento é mais intenso entre o segundo e décimo dia. A partir do décimo dia o aumento do índice se dá a uma taxa menor tendendo a se estabilizar e ficar constante. Isso não quer dizer que as reações de oxidação cessaram de acontecer, mas pode ser que os novos produtos apresentam estruturas químicas similares e coloração similar. Além disso, como não há um agente que promova a erosão da camada oxidada, essa superfície pode estar funcionando como uma barreira física de proteção para a estrutura mais interna do polímero, absorvendo os raios UV. Então as camadas mais internas devem começar a oxidar usando outros mecanismos que envolvam o

agente pró-degrante, que aparentemente é um processo mais lento para acontecer.





















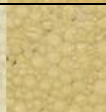
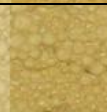




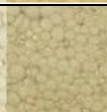



Tempo de envelhecimento (dias)	0	3	6	9	12	15
PS branco						
PS05						
PS10						
PS30						
PS50						

Figura 16 – Variação de tonalidade na cor do EPS branco e EPS aditivado após o envelhecimento com radiação UV por um período de 0, 3, 6, 9, 12 e 15 dias respectivamente

Ainda, comparando o mesmo tempo de envelhecimento, na maioria das medições, o índice de amarelamento foi aumentando para os corpos de prova com 0,0 até 1,0% e depois decresceu para aqueles de 1,0 a 5,0% de aditivo.

Devido à adição do aditivo os corpos de prova apresentam uma tonalidade diferente entre si partindo do branco (corpo de prova sem aditivo) e indo para tonalidades de bege que se intensificam com o aumento da concentração do aditivo.

Apesar do índice de amarelamento começar com um valor mais alto para os corpos de prova com maior concentração do aditivo (3,0 e 5,0%), eles tenderam a ficar com um índice de cor um pouco menor,

com o passar do tempo. Comparando com o corpo de prova com 1% (índice de amarelamento maior), a superfície deste último é mais homogênea e resistente. Os demais corpos de prova (3,0 e 5,0%) ficaram com uma superfície mais fragilizada e com um descamamento da parte oxidada mais acentuada, que pode ser devido a presença maior de aditivo. Em função disso as moléculas externas dos polímeros foram oxidadas e quebradas deixando as moléculas mais internas expostas (não oxidadas, ou com menos tempo de oxidação). No cálculo do índice de amarelamento isso fez a diferença, o que faz com que a medição do índice de amarelamento; para este caso; seja uma medição apenas qualitativa e não quantitativa.

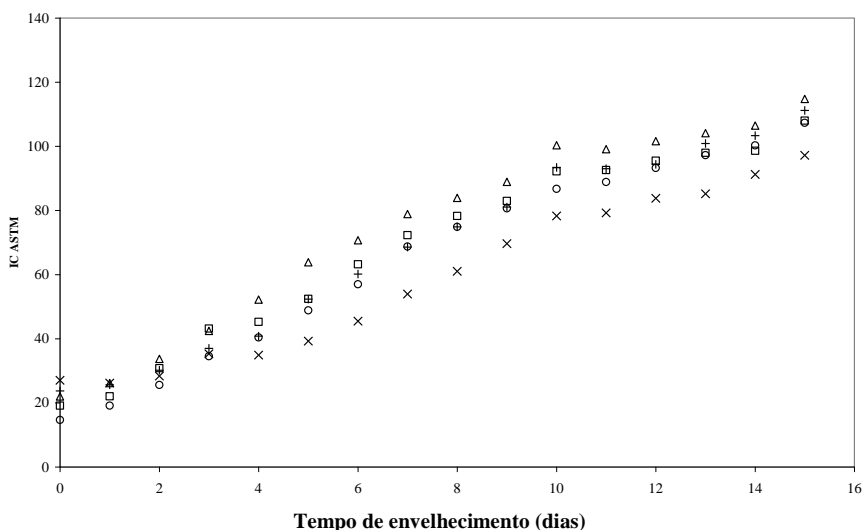


Figura 17 – Valores médios para o índice de amarelamento em função do tempo para o EPS branco (○), EPS05 (□), EPS10 (Δ), EPS30 (+), EPS50 (×)

4.6.2 Caracterização por espectroscopia de infravermelho

Com a espectroscopia de infravermelho foi possível identificar as principais mudanças químicas sofridas pelo EPS durante a etapa de envelhecimento acelerado por radiação UV.

As Figuras 18 e 19 apresentam os espectros de infravermelho, ou seja, uma curva da absorbância em função do inverso do comprimento de onda, denotado por comprimento de onda, para as amostras de EPS branco e EPS50, respectivamente.

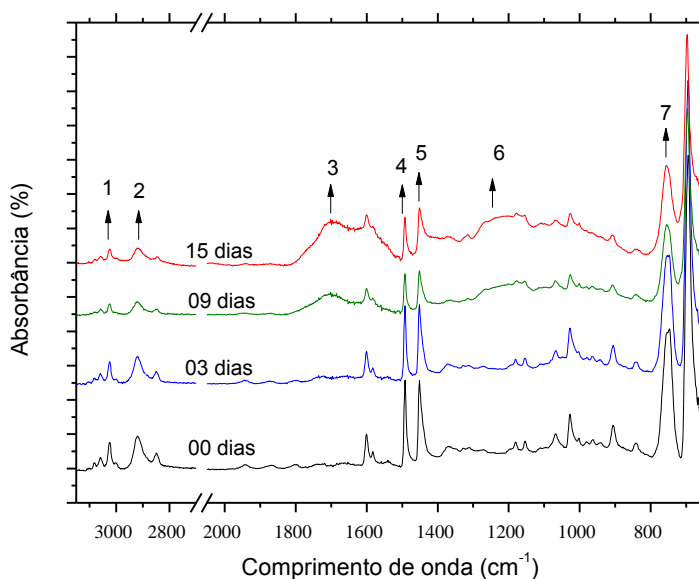


Figura 18 - Espectros de infravermelho mostrando a mudança química durante o envelhecimento do EPS branco

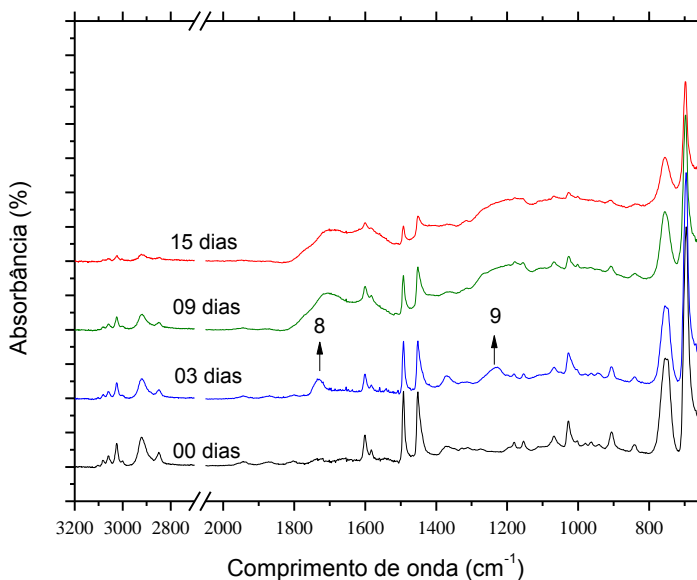


Figura 19 - Espectros de infravermelho mostrando a mudança química durante o envelhecimento do EPS50

A Tabela 8 relaciona as principais bandas com os comprimentos de onda indicando o tipo de vibração e o grupo funcional correspondente segundo SILVERSTEIN, et al. (1979).

A oxidação é representada pela diminuição da intensidade das bandas que representam o polímero e pela introdução de átomos de oxigênio.

As bandas que estão entre 2800 e 3100, entre 1450 e 1500 e em 756 cm^{-1} , conforme descrito na Tabela 8, representam grupos funcionais presentes na estrutura do poliestireno. A diminuição de sua intensidade significa a diminuição de sua concentração devido à oxidação do EPS.

Tabela 8 - Bandas características do infravermelho, segundo Figura 16 e Figura 17

Bandas	Comprimento de onda (cm⁻¹)	Vibração	Influência
1	3000 - 3100	estiramento axial de C-H; H ligado a dupla ligação	diminuindo
1 e 2	2800 - 3100	deformação axial de C-H aromáticos e alifáticos	diminuindo
3 e 8	1650 - 1750	estiramento C=O ou estiramento C(C=O)-O	surgindo
4 e 5	1450 - 1500	estiramento do anel	diminuindo
6 e 9	1200 - 1300	estiramento -CO	surgindo
7	756	C-H fora do plano	diminuindo

As bandas que estão na região de 1650 a 1750 e 1200 a 1300 cm⁻¹ representam compostos que contém oxigênio: carbonilas e grupamentos alcoxis respectivamente. A banda 8 da Figura 18, em 1730 cm⁻¹ pode ser atribuída à formação de uma cetona alifática e/ou a uma carbonila de um éster. Acetofenonas ou grupamentos carbonila terminais de cetonas aromáticas aparecem em 1690 cm⁻¹. A interposição dessas bandas e possivelmente de outras, formam a banda larga que é visualizada de 1650 a 1750 cm⁻¹.

Comparando a oxidação do EPS branco (Figura 18) com o EPS50 (Figura 19), não houve diferença no processo de oxidação, em relação aos produtos formados. Porém, a intensidade das bandas que representam o EPS estão menores para o EPS50. Também é possível verificar a presença do oxigênio com 3 dias de oxidação, bandas em 1740 e 1230 cm⁻¹ (Figura 19), que não se visualiza na oxidação do EPS branco (Figura 18). Esta diferença pode ser devida

à presença do aditivo, que não altera a cinética inicial de oxidação, mas pode acelerar o processo após a inicialização pela radiação UV.

4.6.3 Caracterização por espectroscopia de Ultravioleta-Visível

As Figuras 20 e 21 mostram os espectros de absorção do EPS branco e EPS50 respectivamente, antes de ser irradiado e após diferentes tempos de irradiação na câmara de envelhecimento.

O envelhecimento acelerado do EPS branco causa um aumento da absorbância na região de 285 nm devido à formação de produtos de fotodegradação, como mostra a Figura 20. Esta banda está relacionada com a inclusão do átomo de oxigênio na cadeia carbônica, podendo ser carbonila ou carboxila, ambos absorvem UV nesta região. Grupamentos com oxigênio são cromóforos em função do oxigênio apresentar um par de elétrons não-ligantes (n). Esses elétrons formam transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ quando excitados.

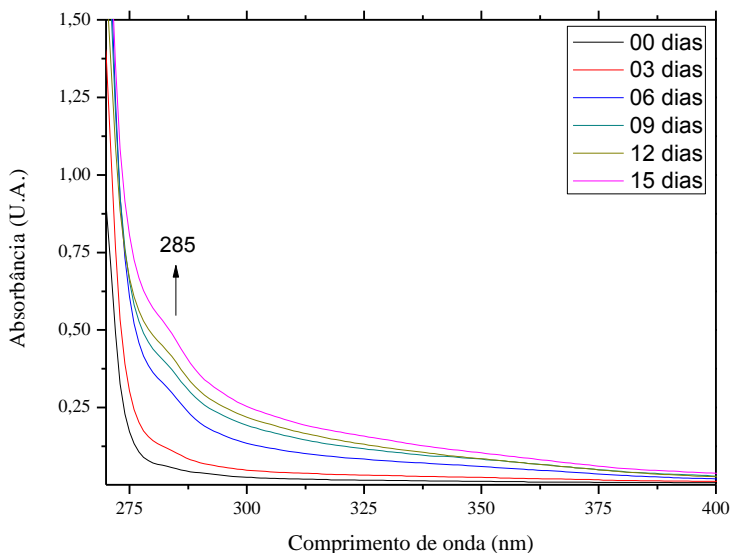


Figura 20 – Espectro de absorção UV-Vis do EPS branco em função do tempo de envelhecimento

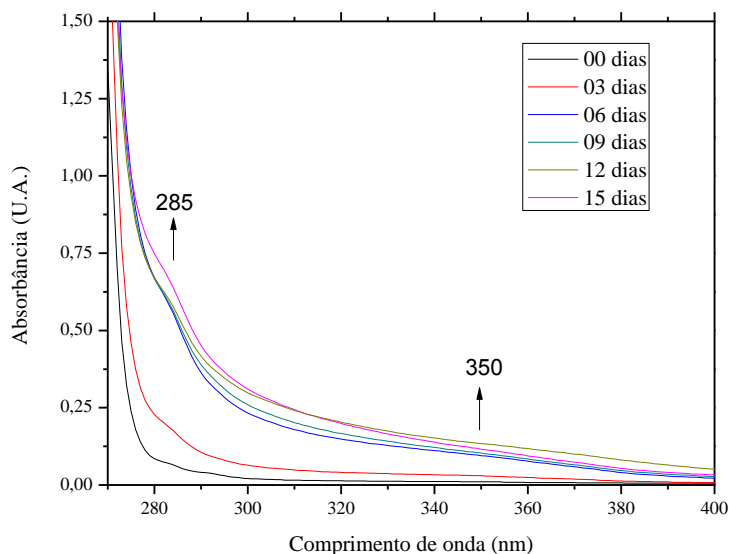


Figura 21 – Espectro de absorção UV-Vis do EPS50 em função do tempo de envelhecimento

A Figura 21 que ilustra o espectro de absorção do EPS50 em função do envelhecimento mostra a mesma banda em 285 nm, com intensidades maiores e sendo formada mais rapidamente do que a mostrada na Figura 20. Também é possível visualizar, a formação de produtos da degradação, em menor quantidade, em torno da banda 350 nm.

4.7 Biodegradação imediata

A Figura 22 mostra os resultados de produção de dióxido de carbono do ensaio de biodegração imediata do EPS50 onde os dados já estão descontados do branco. Observa-se a elevada produção de CO_2 logo nos primeiros cinco dias do tratamento com padrão biodegradável como fonte de carbono, indicando a boa condição do inóculo. A partir do vigésimo dia, a geração do CO_2 do padrão biodegradável tende a

diminuir e se estabilizar, como é esperado em função da norma utilizada e condições do teste.

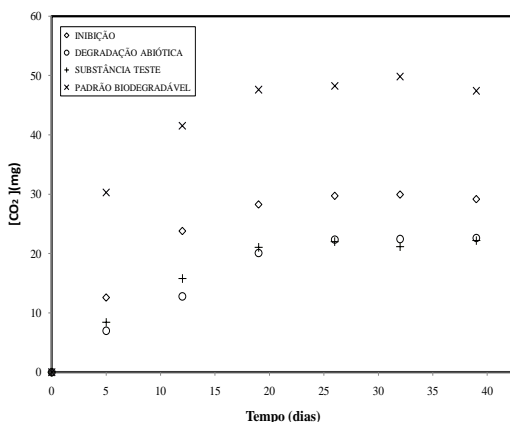


Figura 22 – Produção de dióxido de carbono em função do tempo

Pelos resultados mostrados na Figura 22, também foi gerado CO_2 pela substância teste (EPS50 oxidado). Porém, este valor está muito próximo dos valores de degradação abiótica e da amostra com inibidor. Em função disso o valor encontrado de CO_2 liberado pode ser um processo químico dos produtos de oxidação com o meio aquoso.

Os valores de produção de dióxido de carbono do ensaio de inibição abaixo do valor do padrão biodegradável (quase metade) sugere que alguns produtos da oxidação do EPS podem estar inibindo o processo de biodegração. Esses produtos contêm anéis benzênicos que pode estar conferindo um efeito tóxico.

Apesar da baixa liberação de CO_2 foi possível visualizar a microbiota suportada no material da confecção do sachê que continha a substância teste, enquanto que no tratamento de degradação abiótica não se observou nada.

Além de uma possível toxicidade dos produtos de oxidação do EPS é possível que os micro-organismos estejam utilizando nutrientes de fontes de carbono presentes no próprio inóculo (ciclagem) do que os produtos da oxidação do polímero. Talvez seja necessário um tempo bem maior para os micro-organismos se adaptarem ao novo substrato ou ainda a necessidade uma oxidação maior do polímero, de modo a fornecer moléculas menos susceptíveis ao ataque microbiano.

4.8 Resultados da microscopia eletrônica de varredura

A Figura 23 mostra a superfície de parte de uma pérola expandida de EPS (5,0% de aditivo; 15 dias de envelhecimento). As rachaduras e o tamanho irregular dos poros que se observam são devidos ao processo de expansão realizada em condições laboratoriais. A expansão industrial produz poros mais regulares (Figura 24-A). Por isso a erosão, ocasionada pelo processo de oxidação, não se apresenta uniformemente em toda a superfície da amostra.

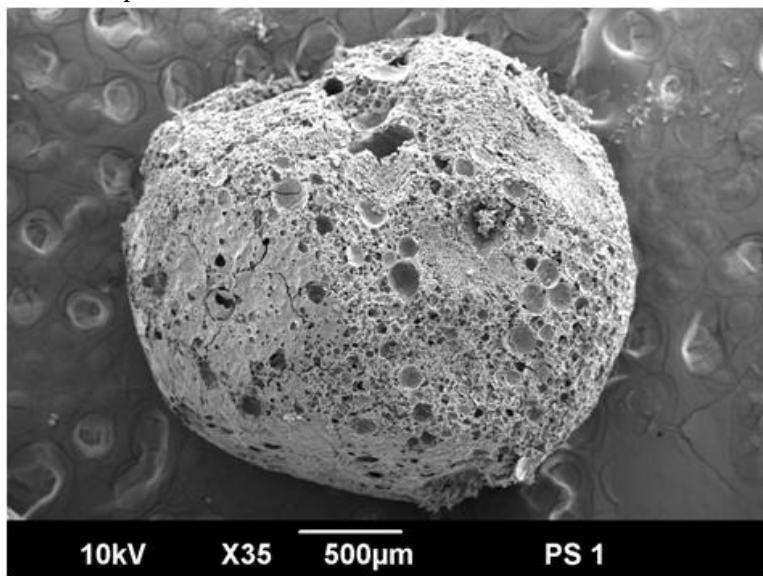


Figura 23 – Micrografia de uma pérola de EPS com 5% de aditivo e 15 dias envelhecimento

Para efeito de comparação, a micrografia da Figura 24-A mostra a estrutura de um EPS comercial, onde os poros são bem regulares. A micrografia da Figura 24-B do EPS50 mostra um aumento de 300 vezes. Essa micrografia é de uma região da pérola que contém um número maior de poros; sendo possível ver vários fragmentos devido ao efeito da oxidação. Esses fragmentos são de tamanhos bastante variados, com no máximo de 50 μm . Na micrografia da Figura 24-C, é possível visualizar fragmentos menores que 10 μm do EPS50.

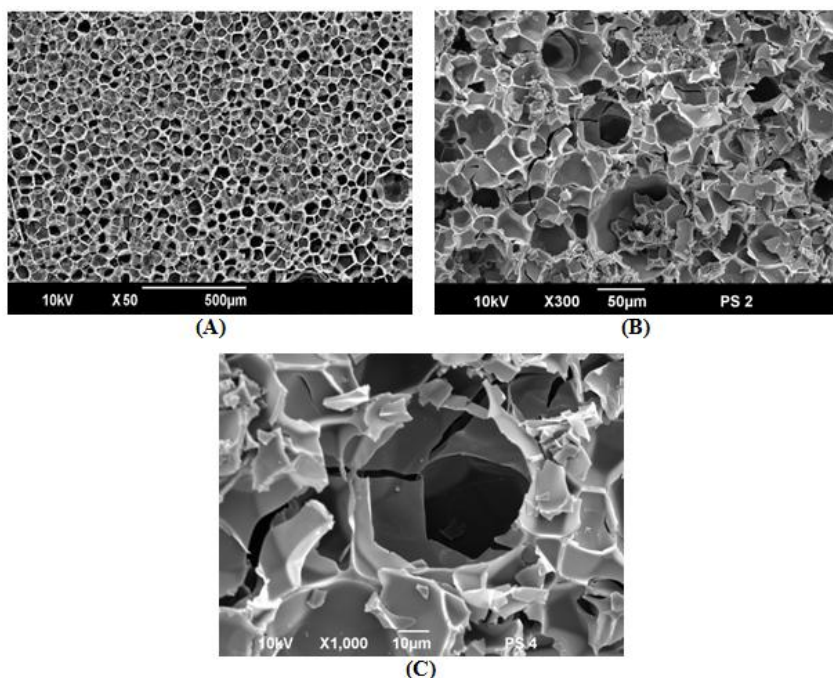


Figura 24 – Micrografias de: EPS comercial (50x de aumento) (A); EPS50 (300x de aumento) (B); EPS50 (1000x de aumento) (C); micrografia B e C com 15 dias de envelhecimento

A diferença de oxidação entre regiões de um mesmo corpo de prova pode ser visualizada melhor na Figura 25. A micrografia da Figura 25-A mostra regiões distintas no mesmo material: no lado direito da micrografia é possível verificar uma região bastante erodida em função da oxidação; no lado esquerdo a superfície está mais preservada.

A micrografia da Figura 25-B mostra uma ampliação da região menos oxidada da micrografia da Figura 25- A, onde os poros são bastante irregulares e muitos sem conexão com interior da amostra. Comparando a micrografia B com a micrografia C, que possuem o mesmo aumento, podemos ver a diferença do efeito da oxidação, pois onde há mais poros a oxidação foi mais efetiva.

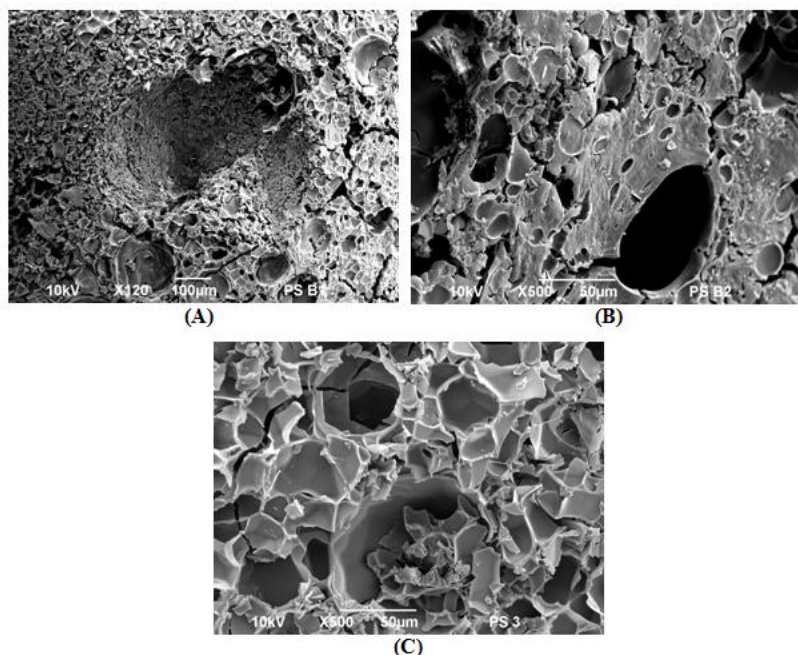


Figura 25 – Micrografias de: PS50 (120x de aumento) (A); EPS50 (500x de aumento) (B); EPS50 (500x de aumento) (C); amostras com 15 dias de envelhecimento

A Figura 26 apresenta as micrografias do EPS que passaram pelo ensaio de biodegradação. A micrografia da Figura 26-A mostra uma região bastante erodida pela oxidação. Ampliando esta micrografia em 8000 e 9500 vezes (micrografias B e C da Figura 26, respectivamente) podemos observar a existência de diversos micro-organismos na superfície do polímero oxidado, apresentando morfologia diversa como bastonetes, cocos e vibriões.

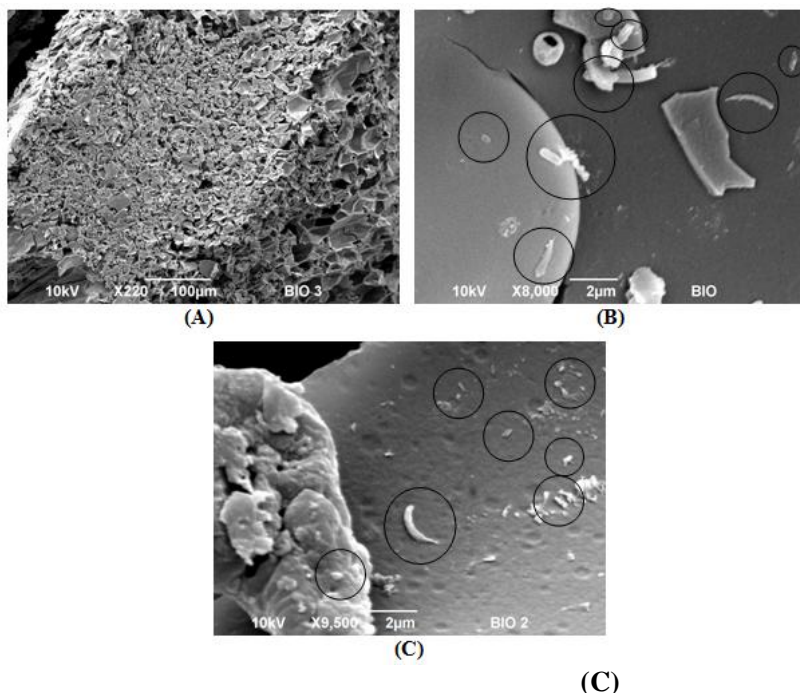


Figura 26 – Micrografias de: EPS50 (220x de aumento) (A); EPS50 (8000x de aumento) (B); EPS50 (9500x de aumento) (C); amostras com 15 dias de envelhecimento e que passaram pelo teste de biodegradação

Seria importante poder observar biofilmes microbianos na superfície do polímero, porém foram encontrados apenas células isoladamente. Isso vai de encontro com a pouca produção de CO_2 dos resultados anteriores. Talvez seja necessário um tempo maior para os micro-organismos se adaptarem à nova forma de carbono disponível. Também foi verificado que a grande maioria dos fragmentos da oxidação está acima de $10\ \mu\text{m}$, sendo que o tamanho das bactérias varia de $0,5$ a $5,0\ \mu\text{m}$, o que quer dizer que o material ainda não esteja suficientemente oxidado, dificultando o acesso dos micro-organismos. O processo de fixação das células, que envolvem lavagens, também pode ter arrastado muito desses micro-organismos. A maioria dos micro-

organismos ficou aderida na parte externa utilizando o sache de EPS como suporte.

5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais envolvendo a obtenção do poliestireno expandido oxi-biodegradável mostraram que, até a concentração testada do aditivo pró-degradante, a sua adição não interfere na cinética da reação durante a polimerização e nem na distribuição do tamanho de partículas do produto formado.

Os ensaios de espectroscopia de absorção atômica em chama e de fluorescência de raios-X mostraram a existência de cobalto, como agente pró-degrante, presente no *masterbatch*. Pelo ensaio de espectroscopia de infravermelho do aditivo foi constatada a presença de grupos funcionais em 1560 e 1430 cm^{-1} que sugerem a existência de um carboxilato, conseqüentemente o aditivo pró-degradante é composto por um tipo de **carboxilato de cobalto disperso numa matriz de poliestireno**.

O cobalto ligado a um ânion orgânico de cadeia longa pode conferir uma maior compatibilidade com o poliestireno. Porém a concentração de cobalto no poliestireno aditivado está abaixo da esperada teoricamente. Teste do meio contínuo resultante no final da reação, demonstrou que parte do cobalto foi lixiviado para o meio contínuo da polimerização em suspensão. Essa migração, além de resultar em diminuição das propriedades oxi-biodegradáveis desejadas ao polímero, também se torna um desperdício de matéria-prima.

A adição do aditivo não interfere na cinética inicial de oxidação do poliestireno aditivado, já que os cromóforos presentes no aditivo são os mesmo encontrados no poliestireno, como foi mostrado pela espectroscopia de ultravioleta-visível.

A câmara de envelhecimento acelerado mostrou resultados significativos na mudança das características visuais (amarelamento) do polímero submetido ao ensaio de envelhecimento. O amarelamento pode ser quantificado, porém quando o processo de oxidação se torna mais intenso, as moléculas superficiais se rompem e a superfície começa a descamar, mostrando as camadas mais internas que estão menos oxidadas. Isto influência no índice de cor, o que faz com que o método não seja o mais adequado na quantificação de cor. O método pode ser

bem empregado quando o material é mais resistente estruturalmente ao processo de oxidação.

A espectroscopia por infravermelho revelou que os produtos formados pela oxidação são os mesmos quando amostras sem e com aditivo são degradadas. Porém, tem-se uma quantidade de produtos sendo formada mais rapidamente como a espectroscopia de ultravioleta revelou. A inclusão dos átomos de oxigênio na cadeia polimérica forma novos cromóforos responsáveis por acelerar o processo de oxidação.

Os ensaios de biodegradação e microscopia eletrônica de varredura nos revelaram uma baixa afinidade dos micro-organismos pelo EPS formado. Possíveis causas podem ser: uma fragmentação baixa do polímero durante a oxidação, como mostrados pelas micrografias; a necessidade de um tempo maior para a adaptação dos micro-organismos ao novo substrato, o curto espaço de tempo pode não ter sido suficiente para os micro-organismos se estruturarem e se adaptarem ao polímero e a produção de produtos tóxicos pela oxidação do EPS.

Para futuros trabalhos pode-se: aumentar a quantidade de aditivo pró-degradante empregado no polímero; ser testadas outras substâncias como pró-degradante, contendo ferro por exemplo; produzir o *masterbatch* no próprio laboratório; aumentar o tempo de oxidação; simular outros processos abióticos, como a presença de chuva por exemplo; aumentar o tempo de biodegração; estudar processos combinados com degradação em condições anaeróbias, por exemplo, em aterros sanitários.

REFERÊNCIAS

ABRAPEX – Associação Brasileira do Poliestireno Expandido. **O que é EPS?** Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br/01OqueeEPS.html>>. Acesso em 30 ago. 2008.

AGOPYAN, V.; FIGUEIREDO, A. **Durabilidade dos polímeros**. São Paulo, 2002. 58 f. Apostila.

ANDRADY, A. L. et al. Effects of increase solar ultraviolet radiation on materials. **Journal of photochemistry and photobiology B: Biology**, v. 46, p. 96-103, 1998.

ARNAUD, P. et al. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 46 p. 211-224, 1994.

ARIOLI, R. **A utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno em suspensão**. 2004. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2004.

ASTM D 5338. **Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions**. 2003.

ASTM D 6400. **Standard specification for compostable plastics**. 2004.

ASTM D 6954. **Standard guide for exposing and testing plastics that degrade by a combination of oxidation and biodegradation**. 2004.

ASTM G 26. **Operating light – exposure apparatus (xenon-arc type) with and without water for exposure of nonmetallic materials**. 1977.

ASTM G 53. **Operating light – and water-exposure apparatus (fluorescent UV-condensation type) for exposure of nonmetallic materials**. 1977.

BERNA, J. M. L. El envejecimiento ambiental de los materiales poliméricos. Características para su evaluación y métodos de ensayo – Parte 1. **Revista Plásticos Modernos**, v. 61, n. 415, p. 125-129, 1991.

BISHOP, R. B. **Practical polymerization for polystyrene**. Cahners Publishing Co., Inc., MA. 1971.

BONHOMME, S. et al. Environmental biodegradation of polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81 p. 441-452, 2003.

BORRELLY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial**. 2002. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

CANADIAN Council of Ministers of the Environment. **Guidelines for compost quality**. Disponível em: <<http://www.compost.org/standard.html>>. Acesso em 12 dez. 2006.

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. Environmentally degradable polymers and plastics. An Overview, in: Anais do International Workshop on Environmentally Degradable and Recyclable Polymers in Latin America, p. 15-20, Campinas-SP, Nov. 1998.

DOTY, L. F.V. Uma breve visão sobre plásticos biodegradáveis. Tradução de Michael Jack Ktisti. OPI - Oxo-biodegradable Plastic Institute, 2005.

ERLANDSSON, B.; ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. Molecular weight determination in degraded oxidizable and hydrolyzable polymers giving deviation from accurate using calibration and the Mark-Houwink-Sakaruda (MHS) equation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 57, n. 1, p. 15-23, Jul.1997.

EXCELPLAS Australia; Centre for Design at RMIT, Nolan-ITU. **The impacts of degradable plastics in Australia**, sep., 2003.

EXCELPLAS Australia; Nolan-ITU. Environment Australia.

Biodegradable plastics – developments and environmental impacts, oct., 2002

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell Univ Pr. 1953. ISBN 0-8014-0134-8.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, 2006. ISSN 0100-4042

GABOARDI, F. **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegração de blendas de PHB e PEBD com e sem aditivos pró-oxidantes**. 2007. 141 f. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade São Francisco, Itatiba-SP, 2007.

GARDETTE, J. L.; MAILHOT, B.; LEMAIRE, J. Photooxidation mechanisms of styrenic polymers - **Polymer Degradation and Stabability**, v. 48, p. 457-470, 1995.

GERNGROSS, T. U.; SLATER, S. C. "How green are green plastics?" **Scientific American**, aug., 2000. Disponível em: <<http://www.mindfully.org/Plastic/Biodegrade/Green-PlasticsAug00.htm>> Acesso: 03 mar. 2007.

GIJSMAN, P. Oxygen uptake as a method to compare the UV-degradation chemistry in an accelerated (Xenon) test and outdoors. Chicago, v.34, n.2, p.183-184, 1993.

GUGUMUS, F. Light stabilizers. In: GÄCHTER, R; MULLER, H. (Ed.). **Plastics additives handbook**. Munique: Hanser. p. 129-270.1990.

HAMIELEC, A. E., TOTIBA, H. Polymerization Processes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; New York :VHC Publishers, Inc. 1992. v. A21, p. 305-428.

HOCKING, M. B. Relative merits of polystyrene foam and paper in hot drink cups: Implications for packaging, **Environmental Management**, v. 15, p. 731-747, 1991.

INNOCENTINI-MEI, L. H. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PAD'S. Disponível em: <http://www.feq.unicamp.br/images/stories/documentos/ dtp_edps.pdf>. Acesso: 05 jan. 2009.

INNOVA. Ficha de informação de segurança de produtos químicos – Estireno monômero estabilizado. Disponível em: <<http://www.higieneocupacional.com.br/download/estireno-innova.pdf>> Acesso: 05 maio 2007.

JAKUBOWICZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 39-43, 2003.

JAKUBOWICZ, I.; YARAHMADI, N.; PERTERSEN, H. Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p. 1556-1562, 2006.

KIATKAMJORNWONG, S.; SONSUK, M.; WITTAYAPICHET, S. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v.66, p. 323-335. 1999.

LEYDEN, D. E.; **Fundamentals of X-ray spectrometry as applied to energy-dispersive techniques**, Tracor X-Ray. Mountain View: California, 1984.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**, São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda., 1985.

MENDES, R. M. O. **Caracterização e avaliação da erva-mate (*ilex paraguariensis st. hil.*), beneficiada no estado de Santa Catarina**. 2005. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2005.

MIKOS, A. G. et al. Reaction engineering aspects of suspension polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, p. 2647-2659, 1986.

MONTENEGRO, R.S.P; SERFATY, M. E. **Aspectos gerais do poliestireno**. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1606.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2007.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação**. São Paulo: E. Blucher: Ed. da USP, 1968. 627p.

NARAYAN, R. V.; KANNIAH, V; DHATHATHREYAN, A. Tuning size and catalytic activity of nano-clusters of cobalt oxide. **Journal of Chemical Sciences**, v. 118, n^o2, p. 179-184 2006.

NEVES, C. H. **Estudo do processo produtivo do poliestireno utilizando água como agente de expansão física**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 3. ed . New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991.

O'DRISCOLL, K. F.; BEVINGTON, J. C. The effect of multifunctional initiators on molecular weight in free polymerization. **Eur. Polym. J.**, V. 21, P. 1039-1043, 1985.

OLIVEIRA, A. P. V. et al. **Medida instrumental de cor em sobremesas lácteas de chocolate: uma técnica de baixo custo e versátil utilizando câmara digital** – **Braz. J Food Technol.** v. 6, n. 2, p. 191-196. 2003.

OPI – Oxobiodegradable Plastic Institute. **Embalagens biodegradáveis – esperança ou farça?** Disponível em: <<http://www.oxobio.org>>. Acesso em: 23 nov. 2006.

OTAKE, Y. et al. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. **Journal of Applied Polymer Science**, v.56, p. 1789-1796, 1995.

PFEIFER, H. Development of testing techniques for aging of plastics in buildings due to natural and artificial weathering. Separata de: SEREDA, P. J.; LITVAN, G. G. (Ed.). **Durability of Building Materials and Components**, ASTM STP 691. Nova York: American Society for Testing and Materials, p. 863-873. 1980.

PHILIPS. **Special fluorescent lamps-CLEO Performance**. Disponível em:
<http://www.prismaecat.lighting.philips.com/LightSite/Whirlwind.aspx?eca=LEPPLG&cpf=GBEPEN&stg=ACT&lan=EN+&ecu=SPL|PHL|GX&cnt_key=XSUPERF+|PHL|871150062836740+++&t=3&tree=0&scr_md=1111&leftnav=1_1_2_8_2&nav=Null&loc=Null&tt=Overview>. Acesso em: 5 out. 2006.

PRISYAZHNYUK, A. I.; IVANCHEV, S. S. Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerization and block copolymerization. **Polym. Sci.** V. 12, p. 514-524, 1970.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Altliber. 2000.

ROCHA, A. J. Papel vs. Plástico. A batalha da proteção do ambiente – **Revista Ciências**, n. 14, mar./abr., 2000.

ROSA, D. S.; FILHO, R. P. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. 1. ed. Itatiba, SP: Moara Editora, 2003. 112 p. ISBN 85-86965-67-7

ROSA, M. F. et al. Olive oil husk composting in static aerated pile plants. **Proceedings of the International Conference On Biological Processing of Waste: a product-oriented perspective**. Serilha, maio; p. 419-415. 2001.

SARON, C.; FELISBERT, M. I; SANCHEX, E. M. S. **Construção de um simulador ambiental para envelhecimento acelerado de**

polímeros. 14 ° Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais (CBECiMat), São Pedro-SP, p. 51401-51409, dez., 2000.

SCHLISCHTING, R. **Influência da adição de poliestireno expandido no processo de polimerização do estireno em suspensão.** 2003. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis-SC, 2003.

SCOTT, G. **Atmospheric Oxidation and Antioxidants**, Elsevier, 1965.

SCOTT, G. British Patent 4, 121,025, “**New polymer compositions**”, filed July 8, published June 12, 1974.

SCOTT, G. **Foundations for the development of standard methods and standard specifications for oxo-biodegradable polymers.** 2006

SCOTT, G.; GILEAD, D. **Degradable polymers: principles & applications.** London: Chapman & Hall, 1995. 271 p.

SCOTT, G. “**Science and Standards**” in Chellini E and Solaro R, **Biodegradable Polymers and Plastics**, Kluwer Academic Publishers, Chapter 1, p.3-32. 2002.

SCOTT, G. **How do oxo-degradable polyolefins biodegrade?** 2005. Disponível em:
<<http://www.resbrasil.com.br/upload/Howoxobiodegrade.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2008.

SEARLE, N. D. Weathering. In: **ENCYCLOPEDIA of Polymer Science Engineering**. New York: Wiley-Interscience, 1989. v. 17, p. 796-827.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A. 1979.

TORIKAI, A. Photodegradation of polystyrene. In: **HANDBOOK of polymer science and technology**, New York: M. Dekker, v. 2, p 605-609, 1989.

TORIKAI, A. et al. Photodegradation of polymer materials containing flam-cut agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, p 2185-2190, 1993.

TRINH, D. V. et al. Solar simulation photodegradation of polystyrene: phthalocyanine pigments as inhibitor of the photodegradation process. **Polymer Degradation and Stability**, v. 46, p. 325-331, 1994.

UK Food Standards Agenc. Expert group on vitamins and minerals. **Part 3 Trace Elements, Risk Assessment**. 2003.

VILLALOBOS, M. A. **Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators**. 1989. 225 f. Thesis (Master of Chemical Engineering) -School of Graduate Studies, MacMaster University, Ontario (Canada), 1989.

VILLALOBOS, M. A.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P.E. Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 42, p. 629-641, 1991.

VIVALDO-LIMA, E. et al. An updated review on suspension polymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, n. 4, p. 939-965, 1997.

WHITE, J. R.; TURNBULL, A. Review - Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modeling. **Journal of Materials Science**, London, v. 29, p. 584-613, 1994.

WILES, D. M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1581-1592, 2006.

WOO, O. S.; AYALA, N.; BROADBELT, L. J. Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene. **Catalysis Today**, v. 55, p. 161-171, 2000.

YEATMEN, J.N.; SIDWELL, A.P.; NORRIS, K.H.. **Derivation of a New Formula for Computing Raw Tomato Juice Color from Objective Color Measurement.**

Food Tehnology, Jan 1960.

YUAN, H. G. et al. Suspension polymerization - A review. **JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys**, p. 215-259, 1991.e

